

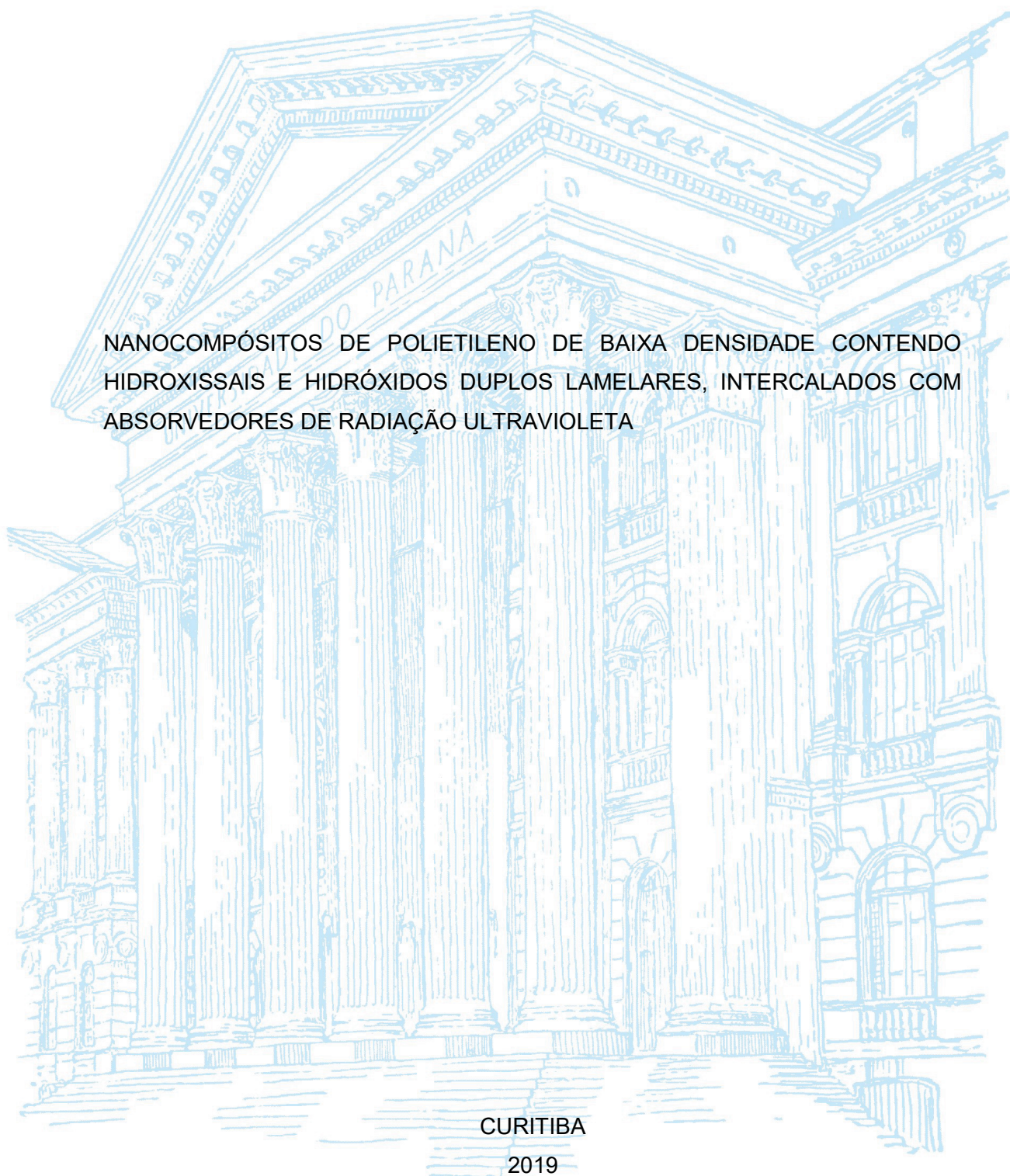
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NEFFER ARVEY GOMEZ GOMEZ

NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO  
HIDROXISSAIS E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, INTERCALADOS COM  
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

CURITIBA

2019



NEFFER ARVEY GOMEZ GOMEZ

NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO  
HIDROXISSAIS E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES, INTERCALADOS COM  
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Química, Setor de de ciências exatas do  
Departamento de Química, Universidade Federal  
do Paraná, como requisito parcial à obtenção do  
título de Doutor em Química inorgânica.

Orientador: Prof. Dr.Fernando Wypych

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

G633n Gómez Gómez, Neffer Arvey  
Nanocompósitos de polietileno de baixa densidade contendo  
hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares, intercalados com  
absorvedores de radiação ultravioleta [recurso eletrônico] / Neffer  
Arvey Gomez Gomez – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-graduação em Química.  
Orientador: Fernando Wypych

1. Polietileno. 2. Hidróxido. 3. Hidroxissal lamelar. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 547.03

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Exatas  
Departamento de Química  
Coordenação de Pós-Graduação

# Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Neffer Arvey Gómez** fez Defesa Pública de sua Tese de Doutorado intitulada "**Nanocompósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares, intercalados com absorvedores de radiação ultravioleta**" em 23 de abril de 2019. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Fernando Wypych (DQ/UFPR)  
Prof. Dr. Sandro Campos Amico (DEMAT/UFRGS)  
Prof.ª Dr.ª Marilda Munaro (PIPE/UFPR)  
Prof.ª Dr.ª Giovana Gioppo Nunes (DQ/UFPR)  
Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki (DQ/UFPR)

Após a avaliação, o aluno foi considerado **aprovado**.

Informamos ainda que o referido aluno obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Doutorado, não possui mais pendências em relação ao Programa e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Doutor em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente declaração.

Curitiba, 23 de abril de 2019.

  
Izabel Cristina Riegel Vidotti  
Coordenadora



Dedico inteiramente este trabalho a minha mãe Graciela Gómez, por seu exemplo, entrega, dedicação e amor incondicional. Sempre foi meu principal motor.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando Wypych pelo período de orientação, na qual houve exigência e liderança com o intuito de levar os seus alunos a dar o melhor desempenho. Muito obrigado pela sua paciência, mas também pelo conhecimento compartilhado que tem me levado a crescer cientificamente.

Agradeço à professora Jaisa soares pela sua dedicação como profissional, mostrando-se como exemplo de formação. Obrigado pela presença e rápido retorno quando precisei do departamento de Química (PPGQ-UFPR).

Ao professor Andreas Leuteritz pela supervisão durante meu período sanduiche no Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden, Alemanha.

Aos professores Rilton Alves de Freitas, Giovana Gioppo Nunes e Marcio Peres de Araújo, pelas contribuições realizadas durante o exame de qualificação.

Ao centro de microscopia eletrônica (CME) da UFPR pela prestatividade e colaboração nas medidas realizadas nas amostras.

Ao órgão de fomento CAPES, pela bolsa de doutorado e estágio sanduíche na Alemanha.

Agradeço a cada um dos meus colegas do LAQMA e do departamento de química, Silvia Jaeger, Karen Mantovani, Lilian do Amaral, Roger Borges, Gabriel Machado, Ravena Maia, Henrique Bortolaz, Suelen Crevelim, Kamila Colombo, Rodrigo Barbosa, especialmente a Swami Maruyama e Anne Raquel Sotiles pela amizade e por tornarem o laboratório mais do que um local de trabalho.

Às pessoas que fizeram parte da minha vida durante este período no Brasil pela amizade, carinho, amor e presença nos bons e não tão bons momentos, Alex Tovar, Ronald Pacheco, Maria Torres, Thais Gonçalves, Yiset Lara, Gabriel Aguirre, Daniel Pedernera, Paola Umaña, Katherin Sicacha, Sandra Parra, Carlos Michelotti, Leandro Feitosa, Helena Wilhelm, Silvia Rios, Henry Lopez, Lury Forero, Claudia Ixulima, Lorena Cataño, Yamid Nuñez, David Quintero, Johan Perez, Larissa Rossi, Felipe Ceballos, Andres Ferrer, Thiago Dos Santos

As pessoas que tornaram minha estada na Alemanha um período feliz e agradável, Luisa Grube, David Ortegon, Roger Quispe, Sajid Naseem, Silvia Cometta, Sofia Perez, Luiz Silva, Juan Tenório, Aluísio do Nascimento.

A minha família pelo apoio, presença, e amor incondicional, mesmo na distância sempre estiveram por perto, minha mãe Graciela Gómez, Humberto Gomez, Victor Zuñiga,

Daniel Gómez, Andres Gómez, Idier Gómez, Rocio Garcez, Ever Papamija, Eli Gómez, Consuelo Gómez, Berta Gómez, Rosa Gómez.

À memória do meu tio Geovan Papamija.

A todos que colaboraram na realização deste trabalho de forma direta ou indireta

“No heredamos la tierra de nuestros padres, la tomamos prestada de nuestros hijos”  
(Ricardo Buryaile, 2017)



## RESUMO

Neste trabalho, compostos lamelares intercalados com o ânion p-aminobenzoato, foram utilizados como cargas funcionais em uma matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD), com o intuito de melhorar as propriedades de absorção do nanocompósito na região do ultravioleta, avaliando sua estabilidade frente à radiação por meio de um ensaio de intemperismo acelerado. Na primeira parte do trabalho, diferentes metodologias foram empregadas na obtenção de três tipos de compostos, hidróxido duplo lamelar (HDL ZnAl), hidróxido duplo lamelar trimetálico MgZnAl (HDLt) e hidroxissais lamelares (HNCu e HNNi, HAZ). A intercalação do ânion p-aminobenzoato nesses compostos gerando HD-AB, Ht-AB, HCo-AB e HNi-AB HAZ-AB respectivamente foi avaliada por diferentes técnicas instrumentais, indicando a obtenção de materiais cristalinos antes e após reações de troca iônica. Estudos também demonstraram que os compostos absorvem radiações nas regiões do ultravioleta e visível. Em uma segunda etapa, os materiais lamelares antes (HD-N, Ht-N, HAZ) e após intercalação com o ânion p-aminobenzoato (HD-AB, Ht-AB, HAZ-AB) foram utilizados em proporções de 0,5, 2, 4, 6 e 10% (m/m) na obtenção de nanocompósitos poliméricos em PEb. Tais nanocompósitos mostraram uma diminuição na deformação, aumento do módulo de Young e tensões máximas próximas ao PEbpuro. Na terceira etapa, a mistura entre o PEe e anidrido maleico foi usada como matriz polimérica na obtenção de uma amostra “masterbatch”, a partir da qual foram realizadas diluições pela adição de PEpara obter nanocompósitos em uma proporção de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (m/m). Estes materiais foram caracterizados por várias técnicas instrumentais e avaliados com respeito as suas propriedades reológicas. A técnica de DRUV-Vis mostrou que os nanocompósitos abrangem uma região de absorção UV mais ampla do que o polímero puro, modificando o comportamento do PEe, enquanto que a reologia indicou uma diminuição da viscosidade complexa, dos módulos de viscosidade (módulo de perda) e de elasticidade, além da dispersão das cargas funcionais lamelares na matriz polimérica como observado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em uma última etapa, verificou-se o efeito da radiação UV em nanocompósitos com 5% da carga lamelar obtidos na terceira etapa, submetidos a um ensaio de intemperismo acelerado, que também foram avaliados por FTIR através da técnica de índice carbonila. O teste de comparação frente ao PEe mostrou que as cargas HCo-AB e HNNi geraram uma maior degradação do polímero. Mas, materiais contendo como carga funcional o HD-N, HD-AB, Ht-AB, HNCu e HNi-AB tiveram uma menor degradação (25, 76, 75, 67 e 94%, respectivamente) pelo efeito da radiação UV. Os resultados indicaram que

estes compostos lamelares apresentam potencial para serem utilizados como protetores do polímero frente à radiação UV ou agentes que promovem a degradação, fato que depende da composição química da matriz.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade. Hidróxido duplo lamelar. Hidroxissal lamelar. Absorção UV. Intemperismo acelerado.

## ABSTRACT

In the present work, layered compounds intercalated with p-aminobenzoate anion, were used as fillers into low-density polyethylene (LDPE), with the aim of improving the ultraviolet absorption properties of the nanocomposite, evaluating its stability by UV absorption according to the degradation generated by weathering test. In the first part of the work, different methodologies were used to obtain three layered fillers to know: layered double hydroxide (ZnAl LDH), trimetallic layer double hydroxide (LDHt) and layered hydroxide salt (CoHN, NiHN, HAZ). The inorganic layered compounds intercalated with the organic anion, with absorbing UV radiation property (HD-AB, Ht-AB, CoH-AB, NiH-AB, HAZ-AB), were evaluated by different instrumental techniques. Success of the intercalations reactions were observed and crystalline materials were obtained before and after anion exchange. In addition, these compounds showed to cover significant regions of the ultraviolet and visible spectral region. In the second step, layered compounds before (ZnAl LDH, LDHt, HAZ) and after intercalation with p-aminobenzoate (HD-AB, Ht-AB, HAZ-AB) were used in different percentages 0.5, 2, 4, 6, and 10% (wt.%) into PEB. In general, composites had a decrease in elongation, increase of the Young's modulus and the tensile strength close to pure PEB. In the third step, maleic anhydride (MSA) was used in the polymer matrix of PEE to obtain a masterbatch sample, from which dilutions were made by the addition of PEE. Composites in a percentage of 1%, 2%, 3%, 4% and 5% (wt.%) were obtained. These materials were characterized by different instrumental techniques and in function of its rheological properties. DRUV-Vis showed that composites have a greater region of radiation absorbing than neat polymer, modifying the behavior of the PEE. Rheology showed that the complex viscosity, storage modulus and loss modulus decrease, as well as a good dispersion of the lamellar filler in the polymer matrix as observed by SEM. In a final step, weathering experiment performed with neat PEE and 5% (wt.%) composites (obtained in a third step). Carbonyl index technique from FTIR was used to observe the UV radiation effect on the material. The use of CoH-AB and NiHN as fillers in the matrix showed a greater degradation than neat PEE. However, composites containing as fillers the HD-N, HD-AB, Ht-AB, CoHN and NiH-AB showed a lower degradation (25, 76, 75, 67 and 94%) than neat PEE due to UV effect. According to the results, these layered compounds are potential fillers to protect polymers from the degradation by UV radiation, or compounds that increase the polymer degradation, this depends of the matrix's composition.

Keywords: Low-density polyethylene. Layered double hydroxide. Layered hydroxide salt.

UV-Vis radiation. Accelerated weathering

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MATERIAL LAMELAR QUANDO DISPERSO NO POLÍMERO. ....	32
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL (a) UNIDADE OCTAÉDRICA ESTRUTURAL (b). ....	36
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE $M^{2+}$ POR $M^{3+}$ (CÁTIONS DIVALENTES POR TRIVALENTES). ....	37
FIGURA 4 - ESTRUTURA DO HIDROXINITRATO DE COBRE ( $Cu_2(OH)_3(NO_3)$ ) (A) E HIDROXICLORETO DE ZINCO ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$ ) (B). VISÃO LATERAL (a) E SUPERIOR DA LAMELA (b). ESTRUTURA SEM OS HIDROGÊNIOS, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO. ....	43
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA ORTORRÔMBICA NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO DO CRISTAL DO POLIETILENO (A), REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE REPETITIVA DO POLIETILENO (B), REPRESENTAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA DO PEBD (C). ....	45
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA ORBITAL MOLECULAR PARA UMA MOLÉCULA DE BENZENO (a) E PELA ADIÇÃO DE UM GRUPO DOADOR (b) OU RECEPTOR (c) DE ELÉTRONS. ....	49
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DAS ESPÉCIES IÔNICAS DO PABA ..... 50	50
FIGURA 8 - MEDIDAS DO CORPO DE PROVA DO NANOCOMPÓSITOS PEB/Ht-N 10%. ESPESSURA DE 3,27 mm. ....	56
FIGURA 9 - DETERMINAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS BANDAS NO ESPECTRO SAED DO PADRÃO DE Au. ....	59
FIGURA 10 - DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE SPOTS EM UM HDL. ....	60
FIGURA 11 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS HD-Cl (a), HD-AB A PARTIR DO HD-C (b), HD-N (c) E HD-N-AB A PARTIR DO HD-N (d). ....	61
FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HD-N (b), HD-C (c) E HD-AB (d). ....	62
FIGURA 13 - CURVAS DE TGA/DTG DO HD-C (a) E HD-AB (b).....	64
FIGURA 14 - CURVAS DE TGA DO PABA, HD-C, HD-N E HD-AB. ....	64
FIGURA 15 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DOS COMPOSTOS HD-C (a, b); HD-AB (d, e) E HD-N (g, h). AMPLIAÇÃO 2,5 kx E 10,0 kx. ESPECTRO EDS DO HD-C (c); HD-AB (f) E HD-N (i).....	66
FIGURA 16 - ESPECTRO DE SAED (A) E IMAGENS OBTIDAS POR MET (B) PARA O HD-C, ESPECTRO DE SAED (C) IMAGENS POR MET (D) PARA O HD-AB E ESPECTRO DE SAED (C) E IMAGENS POR MET (D) PARA O HD-N. ORDENAMENTO $a\sqrt{3}xa\sqrt{3}$ PARA UM HDL COM $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$ (G). ....	67
FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATODE SÓDIO (b), HD-C (c), HD-N (d) E HD-AB (e).....	68
FIGURA 18 - CURVA DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA O PEB. ....	68



FIGURA 19 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS PEb/HD-AB, PEb/HD-N E PEb/HD-C, VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA. ....	69
FIGURA 20 - IMAGENS DE MEV DO PEb/HD-AB 4% (a), PEb/HD-C 4% (b) PEb/HD-N 4% (c) E PEb (d). AMPLIAÇÃO DE 10 kx.....	71
FIGURA 21 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) (A), MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA (B) DO PEe, PEe-M. VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) (C), MÓDULO ELÁSTICO ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) (D) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, E FREQUÊNCIA DO PONTO ONDE $G' = G''$ (E) PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO PABA, HD-N 5% E HD-AB 5%. ....	73
FIGURA 22 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) VERSUS MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) PARA O NANOCOMPÓSITO CONTENDO PEe COM 5% DO HDL (A). EFEITO DA DILUIÇÃO DE CARGA NO NANOCOMPÓSITO (B).....	75
FIGURA 23 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HD-N (A) E PEeM/HD-AB (B) EM PROPORÇÕES 1-5,10%. ....	76
FIGURA 24 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HD-N (A) E HD-AB (B), EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%. ....	77
FIGURA 25 - CURVAS DE TGA DO PEe, PEe/HD-N 1%, PEe/HD-AB 1% (A) E RESPECTIVAS CURVA DE DTG (B). CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HD-N E HD-AB (C, D) $T_{0,1}$ , $T_{0,5}$ : TEMPERATURAS NECESSÁRIAS PARA PERDER 10 E 50% DE MASSA.....	78
FIGURA 26 - CURVAS DE DSC PARA O PEe (a) E NANOCOMPÓSITOS PEeAB 5% (b), PEeMAB (c), PEeM/HD-N 5% (d) E PEeM/HD-AB 5% (e). (*) RELAXAÇÃO DAS CADEIAS DO POLÍMERO. PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B). ....	80
FIGURA 27 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a) E NANOCOMPÓSITOS PEeMAB 5% (b) PEeM/HD-N 5% (c) E PEeM/HD-AB 5% (d).....	81
FIGURA 28 – FOTOGRAFIAS DOS FILMES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZADOS NO ENSAIO DE INTEMPERISMO ACELERADO APÓS 150 h DE ENSAIO. ....	81
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HD-N 5% (c), PEeM/HD-N 5% 300 h (d), PEeM/HD-AB 5% E PEeM/HD-AB 5% 300 h (e).....	82
FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS Ht-N (a), Ht-AB (b). (*) = CARBONATO.....	84
FIGURA 31 - ESPECTROS FTIR PARA OS COMPOSTOS Ht-N (a), Ht-AB (b), ÁCIDO P-AMINO BENZÓICO (c).....	85
FIGURA 32 - CURVAS DE TGA DO PABA, Ht-N E Ht-AB. ....	86
FIGURA 33 - CURVAS DE TGA/DTG DO Ht-N (a) E Ht-AB (b). ....	87
FIGURA 34 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DO Ht-N (a, b) E Ht-AB (d, e). ESPECTRO EDS DO Ht-N (c) E Ht-AB (f).....	88

FIGURA 35 - ESPECTRO DE SAED (a) E IMAGENS OBTIDAS POR MET (b) E PARA O Ht-N. ESPECTRO DE SAED (c) E IMAGENS POR MET (d) PARA O Ht-AB.....	89
FIGURA 36 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a) P-AMINO BENZOATO DE SÓDIO (b), Ht-N (c) E Ht-AB (d).....	89
FIGURA 37 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS DE PEb/Ht-AB E PEb/Ht-N VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA. ....	90
FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO PEb/Ht-AB 4%(a) E PEe/Ht-N 4% (b). AMPLIAÇÃO DE 10 kx .....	92
FIGURA 39 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht-N, PEeM/Ht-N e PEeM/Ht-AB COM 5% DE CARGA (A) E EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%. (B, C, D).....	93
FIGURA 40 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOZO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht, PEeM/Ht-N E PEeM/Ht-AB COM 5% DE CARGA (A) E EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5% (B, C, D) E FREQUÊNCIA DO PONTO ONDE $G' = G''$ PARA O NANOCOMPÓSITO COM UMA PROPORÇÃO DE 5% (E). ....	95
FIGURA 41 - CURVAS DE TGA DO PEe, E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht (A), PEeM/Ht-N (B), PEeM/Ht-AB (C) E TEMPERATURAS $T_{0,1}$ E $T_{0,5}$ (D). ....	96
FIGURA 42 - CURVAS DE DTG DO PEe, E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht-N (A), PEeM/Ht-N (B), PEeM/Ht-AB (C) E PICOS DTG (D). ....	98
FIGURA 43 – CURVAS DE DSC DO PEe (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeAB (b), PEeMAB 5% (c) PEe/Ht-N 5% (d), PEeM/Ht-N 5% (e) E PEeM/Ht-AB 5% (f). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B). ....	99
FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS HtN (a), PEeM/Ht-N 5% (b), PEeM/Ht-N 5% 300 h (c), Ht-AB 5% (d), PEeM/Ht-AB 5% (e), PEeM/Ht-AB 5% 300 h (f). * PE, i = Si USADO COMO PADRÃO INTERNO. ....	100
FIGURA 45 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEe/Ht-N 5% (b), PEeM/Ht-N 5% (c), PEeMAB (d), PEeM/Ht-AB 5% (e). ....	101
FIGURA 46 - ESPECTROS DE FTIR DOS FILMES DE PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/Ht-N 5% (c), PEeM/Ht-N 5% 300 h (d), PEeM/Ht-AB 5% (e), PEeM/Ht-AB 5% 300 h (f). ....	102
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS HNC <sub>o</sub> (a) E HCo-AB (b). ....	103
FIGURA 48 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE SULFATO FERROSO AMONÍACAL ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,449 mol L <sup>-1</sup> (BRANCO) (a) E HNC <sub>o</sub> 9,0 mmol.L <sup>-1</sup> (b). ....	104
FIGURA 49 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNC <sub>o</sub> (b), HCo-AB (c). ....	105
FIGURA 50 – POSSÍVEIS FORMAS DE COORDENAÇÃO DO ÂNION CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO, TENDO COMO REFERÊNCIA O $\Delta\nu$ DO P-AMINO BENZOATO DE SÓDIO. COORDENAÇÃO MONODENTADA (a), BIDENTADA (b) E FORMAÇÃO DE UMA PONTE ENTRE DOIS CENTROS METÁLICOS (c). ....	106

FIGURA 51 - CURVAS DE TGA DO PABA, HNC <sub>o</sub> E HCo-AB. ....	107
FIGURA 52 - CURVAS DE TGA/DSC DO HNC <sub>o</sub> (a) E HCo-AB (b). ....	107
FIGURA 53 - IMAGENS DE MEV DO HNC <sub>o</sub> (a, b) E HCo-AB (d, e). ESPECTRO DE EDS DO HNC <sub>o</sub> (c) E HCo-AB (f). ....	108
FIGURA 54 - ESPECTRO DE SAED DO HNC <sub>o</sub> (A) E HCo-AB (C). IMAGENS DE MET DO HNC <sub>o</sub> (B) E HCo-AB (D). ....	109
FIGURA 55 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNC <sub>o</sub> (c) E HCo-AB (d). ....	110
FIGURA 56 - IMAGENS DE MEV DO PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5% (A); PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% (B). AMPLIAÇÃO DE 10 kx. ....	111
FIGURA 57 - CURVAS DE DSC DOO PE <sub>e</sub> (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PE <sub>e</sub> AB (b), PE <sub>e</sub> MAB (c) PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% (d) E PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5%(e). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B). ....	111
FIGURA 58 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNC <sub>o</sub> (a), PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% (b), HNC <sub>o</sub> A 190 °C (c) HCo-AB (d), PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5% (e), HCo-AB A 190 °C (f), E Si UTILIZADO COMO PADRÃO INTERNO (g). *= PEBD, != ALUMÍNIO DO PORTA-AMOSTRAS. ....	113
FIGURA 59 - ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HCo-AB(c) E HCo-AB a 190 °C (d). ....	114
FIGURA 60 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PE <sub>e</sub> (a), PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% (b), PE <sub>e</sub> AB (c) E PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5% (d). ....	114
FIGURA 61 - ESPECTROS DE FTIR DO PE <sub>e</sub> (a), PE <sub>e</sub> 300 h (b), PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% (c), PE <sub>e</sub> M/HNC <sub>o</sub> 5% 300 h (d) PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5% (e), E PE <sub>e</sub> M/HCo-AB 5% 300 h (f). *- BANDAS ATRIBUÍDAS AO HCo-AB. # = C=C. ....	115
FIGURA 62 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO PARA O PEBD: PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E RETICULAÇÃO. ....	116
FIGURA 63 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNNi (a) E HNi-AB (b). *= REFLEXÃO DO PORTA MOSTRAS DE ALUMÍNIO. ....	118
FIGURA 64 - ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNNi (b) E HNi-AB (c). ....	118
FIGURA 65 - CURVAS DE TGA DO PABA, HNNi e HNi-AB. ....	120
FIGURA 66 - CURVAS DE TGA/DSC DO HNNi (A) E HNi-AB (B). CURVAS DE TGA/DTG DO HNNi (C) E HNi-AB (D). ....	120
FIGURA 67 - IMAGENS DE MEV DO HNNi (A, B) E HNi-AB (D, E). ESPECTRO DE EDS DO HNNi (C) E HNi-AB (F). ....	121
FIGURA 68 - ESPECTRO DE SAED (A) E IMAGENS DE MET (C) DO HNNi E ESPECTRO DE SAED (B) E IMAGENS DE MET (D) DO HNi-AB. ....	122
FIGURA 69 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNNi (c) E HNi-AB (d). ....	123
FIGURA 70 - IMAGENS DE MEV DO PE <sub>e</sub> M/HNNi 5% (a,b) E PE <sub>e</sub> M/HNi-AB 5% (c,d). AMPLIAÇÃO 1kx, 10 kx. ....	124

FIGURA 71 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEeAB (b) PEeM/HNNi 5% (c) E PEeM/HNi-AB 5% (d).....	124
FIGURA 72 - ESPECTROS DE FTIR DO PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HNNi 5% (c), PEeM/HNNi 5% 300 h (d), PEeM/ HNi-AB 5% (e) E PEeM /HNi-AB 5% 300 h (f).....	125
FIGURA 73 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DO HNZ (a), HNZ-AB (b), HAZ (c) E HAZ-AB (d).....	127
FIGURA 74 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNZ (b), HNZ-AB (c), HAZ (d) E HAZ-AB (e). ....	128
FIGURA 75 - CURVAS DE TGA/DTG DO HAZ (A) E HAZ-AB (B). COMPARAÇÃO COM A CURVA TGA DO PABA (C). ....	129
FIGURA 76 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HAZ (c), HAZ-AB (d).....	130
FIGURA 77 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS PEb/HAZ-AB E PEb/HAZ, VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA. ....	131
FIGURA 78 - IMAGENS DE MEV DO PEb/HAZ 4% (a,b) E PEb/HAZ-AB 4% (c,d). AMPLIAÇÃO DE 1kx (A,C) E 10 kx (B,D). ....	132
FIGURA 79 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA. COMPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM 5% DE HSL (A) E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (B), PEeM/HAZ-AB (C), PEeM/HNZ-AB (D) EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%. ....	133
FIGURA 80 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA. COMPARAÇÃO NANOCOMPÓSITOS COM 5% DE HSL (A) E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (B), PEeM/HAZ-AB (C), PEeM/HNZ-AB (D) EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5% E 10%. ....	134
FIGURA 81 - CURVAS DE TGA DO PEe E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (A), PEeM/HAZ-AB (B), PEeM/HNZ-AB(C) E TEMPERATURAS $T_{0,1}$ E $T_{0,5}$ (D). ....	135
FIGURA 82 - CURVAS DE DTG DO PEe, E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (A), PEeM/HAZ-AB (B) PEeM/HNZ-AB (C) E PICOS DTG (D). ....	136
FIGURA 83 - CURVAS DE DSC DO PEe (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeAB (b), PEeMAB (c) PEeM/HAZ 5% (d), PEeM/HAZ-AB 5% (e) E PEeM/HNZ-AB 5% (f). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B).....	137
FIGURA 84 – ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEeAB (b) PEeM/HNZ-AB 5% (c), PEeM/HAZ 5% (d) E PEeM/HNZ-AB 5% (e). ....	138
FIGURA 85 - ESPECTRO DE FTIR DOS COMPOSTOS PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HNZ-AB (c), PEeM/HNZ-AB 300 h (d), PEeM/HAZ (e), PEeM/HAZ 300 h (f), PEeM/HAZ-AB (g) E PEeM/HAZ-AB 300 h (h).....	139
FIGURA 86 - REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO. ....	161



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS.....	30
TABELA 2 - COMBINAÇÕES DE CÁTIOS DIVALENTES E TRIVALENTES QUE SÃO UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE UM HDL.....	38
TABELA 3 - ESPAÇAMENTOS BASAIS (d) PARA ALGUNS HDL. ....	38
TABELA 4 - FAIXAS DE pH UTILIZADAS NA SÍNTESE PARA A FORMAÇÃO DE ALGUNS HDL .....	41
TABELA 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PEBD .....	47
TABELA 6 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE EXPOSIÇÃO. ....	57
TABELA 7 - DADOS ESTRUTURAIS DO PADRÃO DE Au.....	59
TABELA 8 - PROPRIEDADES MECÂNICAS MEDIDAS PARA O PEb E NANOCOMPÓSITOS PEb/HDL .....	70
TABELA 9 - TEMPERATURAS $T_{0,1}$ E $T_{0,5}$ DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO COM 1% DE CARGA LAMELAR .....	79
TABELA 10 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEe E DOS NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DA ANÁLISE POR DSC .....	80
TABELA 11 - ÍNDICES DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEeM/HD-N E PEeM/HD-AB .....	83
TABELA 12- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ICP-OES PARA OS COMPOSTOS LAMELARES TRIMETÁLICOS.....	84
TABELA 13- TEORES DOS METAIS DETERMINADOS PARA O Ht-N e Ht-AB .....	85
TABELA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb, PEb/Ht-AB E PEb/Ht-N .....	91
TABELA 15 - TEMPERATURAS $T_{0,1}$ E $T_{0,5}$ DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO CONTENDO O Ht.....	97
TABELA 16 - TEMPERATURA PARA O PICO DE DTG DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HDL TRIMETÁLICO.....	97
TABELA 17 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEe E DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HDL <sub>t</sub> EM UMA PROPORÇÃO DE 5% .....	99
TABELA 18 - ÍNDICE DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEeM/Ht-N E PEeM/Ht-AB .....	102
TABELA 19 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEe E DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HNC <sub>o</sub> 5% E HCo-AB 5% ATRAVÉS DA ANÁLISE DE DSC.....	112
TABELA 20 - ÍNDICE DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEeM/HNC <sub>o</sub> E PEeM/HCo-AB .....	116
TABELA 21 - ÍNDICES DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) REFERENTE AO PEeM/HNNi. E PEeM/HNi-AB .....	126

TABELA 22 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PE <sub>b</sub> , E OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HAZ-AB E HAZ .....	131
TABELA 23 - TEMPERATURAS T <sub>0,1</sub> E T <sub>0,5</sub> DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO CONTENDO OS HSL DE Zn INTERCALADOS E NÃO INTERCALADOS COM P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO .....	135
TABELA 24 - TEMPERATURA PARA O PICO DTG DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HAZ, HAZ-AB E HNZ-AB .....	137
TABELA 25 - TEMPERATURAS DE FUSÃO (T <sub>m</sub> ) E CRISTALIZAÇÃO (T <sub>c</sub> ) DETERMINADAS PARA O PE <sub>c</sub> E OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO OS HSL DE ZINCO EM UMA PROPORÇÃO DE 5%.....	138

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

- DRUV-Vis	- Espectros eletrônicos de UV-Vis registrados por refletância difusa
- DRX	- Difractometria de raios X
- DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
- FTIR	- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
- G'	- Módulo de armazenamento ou elástico
- G''	- Módulo viscoso
- HAZ	- Hidroxiacetato de zinco
- HAZ-AB	- Hidroxiacetato de zinco intercalado com o ânion p-aminobenzoato
- HCo-AB	- Hidroxissal de cobalto intercalado com o ânion p-aminobenzoato
- HDL	- Hidróxido duplo lamelar
- HDLt	- Hidróxido duplo lamelar trimetálico ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ )
- Ht-N	- Hidróxido duplo lamelar trimetálico ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com nitrato
- Ht-AB	- Hidróxido duplo lamelar trimetálico ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com o ânion p-aminobenzoato.
- HDL ZnAl	- Hidróxido duplo lamelar Zn:Al (2:1).
- HD-C	- Hidróxido duplo lamelar Zn:Al (2:1) intercalado com cloreto.
- HD-N	- Hidróxido duplo lamelar Zn:Al (2:1) intercalado com nitrato.
- HD-AB	- Hidróxido duplo lamelar Zn:Al (2:1) intercalado com o ânion p-aminobenzoato.
- HNCó	- Hidroxinitrato de cobalto
- HNi-AB	- Hidroxissal de níquel intercalada com o ânion p-aminobenzoato
- HNNi	- Hidroxinitrato de níquel.
- HNZ	- Hidroxinitrato de zinco
- HNZ-AB	- Hidroxissal de zinco intercalada com o ânion p-aminobenzoato
- HSL	- Hidroxissal lamelar
- MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
- MSA	- Compatibilizante anidrido maleico SCONA TPPE 1003
- $\eta^*$	- Viscosidade complexa

- PABA	- Ácido p-aminobenzoico.
- PEAD	- Polietileno de alta densidade
- PEBD	- Polietileno de baixa densidade
- PEb	- Polietileno de baixa densidade marca Braskem
- PEb/HAZ	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HSL HAZ.
- PEb/HAZ-AB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HSL HAZ-AB.
- PEb/Ht-N	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HDL ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com nitrato.
- PEb/Ht-AB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HDL ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com o ânion p-aminobenzoato.
- PEb/HD-AB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HD-AB.
- PEb/HD-C	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HD-C.
- PEb/HD-N	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (Braskem) contendo o HD-N.
- PEe	- Polietileno de baixa densidade marca ExxonMobil
- PEeM	- Polietileno de baixa densidade marca ExxonMobil contendo o MSA
- PEeMAB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o PABA e o MSA.
- PEeM/HAZ	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HAZ e o MSA.
- PEeM/HAZ-AB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HAZ-AB e o MSA
- PEeM/HCo-AB	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HCo-AB e o MSA.
- PEeM/Ht-N	- Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HDL ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com nitrato com presença do anidrido maleico.



- PEeM/Ht-AB      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HDL ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado o ânion p-aminobenzoato e o MSA.
- PEeM/HNCo      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HNCo e o MSA.
- PEeM/HNi-AB      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HNi-AB o MSA.
- PEeM/HNNi      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HNNi e misturado com anidrido maleico.
- PEeM/HNZ      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HNZ e o MSA.
- PEeM/HNZ-AB      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HSL HNZ-AB e o MSA.
- PEeM/HD-AB      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HD-AB e o MSA.
- PEeM/HD-C      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HD-C e o MSA.
- PEeM/HD-N      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o HD-N e o MSA.
- PEeAB      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o PABA.
- PEe/Ht-N      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) misturado com o HDL ( $Mg^{2+}Zn^{2+}Al^{3+}$ ) intercalado com nitrato.
- PEe-M      - Nanocompósito de polietileno de baixa densidade (ExxonMobil) contendo o MSA.
- PELBD      - Polietileno linear de baixa densidade.
- SAED      - Difração de elétrons em área selecionada
- TGA/DTG      - Análise termogravimétrica e térmica-diferencial
- UV-Vis      - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>25</b>
1.1.1 Formação de nanocompósitos poliméricos.....	28
<b>1.2 COMPOSTOS LAMELARES.....</b>	<b>30</b>
<b>1.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL).....</b>	<b>31</b>
1.3.1 Métodos de síntese.....	36
<b>1.4 HIDROXISSAIS LAMELARES (HSL).....</b>	<b>38</b>
<b>1.5 POLÍMEROS.....</b>	<b>40</b>
<b>1.6 POLIETILENO.....</b>	<b>41</b>
<b>1.7 SISTEMAS DE PROTEÇÃO UV.....</b>	<b>43</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>47</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	47
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	47
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>48</b>
3.1 MATERIAIS.....	48
3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS LAMELARES.....	48
3.2.1 Síntese do hidróxido duplo lamelar $Zn^{2+}Al^{3+}$ .....	48
3.2.2 Síntese do hidróxido duplo lamelar trimetálico ( $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Al^{3+}$ ).....	49
3.2.3 Síntese dos HSL de cobalto(II) e níquel(II).....	49
3.2.4 Síntese do hidroxinitrato de zinco(II).....	50
3.2.5 Sínteses do hidroxiacetato de zinco(II).....	50
3.3 SÍNTESE DO SAL DO PABA.....	50
3.4 INTERCALAÇÃO DO ÂNION P-AMINOBENZOATO.....	51
3.4.1 Intercalação no hidróxido duplo lamelar.....	51
3.4.2 Intercalação no hidróxido duplo lamelar trimetálico.....	51
3.4.3 Intercalação no hidroxissal lamelar de cobalto(II) e níquel(II).....	51
3.4.4 Intercalação do ânion no HSL de Zn(II).....	52
<b>3.5 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS .....</b>	<b>52</b>
3.5.1 Preparação de nanocompósitos poliméricos (Braskem) contendo HDL e HSL como carga.....	52
3.5.2 Preparação de nanocompósitos poliméricos (exxonmobil) contendo HDL e HSL como carga e anidrido maleico.....	53

3.6. INTEMPERISMO ACELERADO.....	53
3.7 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.....	57
4.1.1 Caracterização do material lamelar.....	57
4.1.2 Análise dos nanocompósitos de HDL ZnAl e Polietileno Braskem .....	64
4.1.3 Análise dos nanocompósitos de HDL ZnAl, polietileno exxonmobil e anidrido maleico (MSA).....	68
4.2 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR TRIMETÁLICO.....	79
4.2.1 Caracterização do material lamelar.....	79
4.2.2 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (Braskem) e hidróxido lamelar trimetálico.....	86
4.2.3 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidróxido lamelar trimetálico, polietileno exxonmobil e anidrido maleico.....	88
4.3 HIDROXISSAIS LAMELARES .....	99
4.3.1 Caraterização do hidroxissal lamelar de cobalto(II).....	99
4.3.1.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidroxissal lamelar de cobalto(II), polietileno (exxonmobil) e anidrido maleico.....	106
4.3.2 Caraterização do hidroxissal lamelar de níquel(II).....	113
4.3.2.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (Exxonmobil) e anidrido maleico, contento os hidroxissais lamelar de níquel(II)...	119
4.3.3 Caraterização hidroxissal lamelar de zinco(II).....	122
4.3.3.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (Braskem) e hidroxissal lamelar de zinco(II).....	126
4.3.3.2 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidroxissal lamelar de zinco(II), polietileno (Exxonmobil) e anidrido maleico.....	128
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....	137
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
REFERÊNCIAS .....	140
ANEXO I.....	152
ANEXO II.....	153
ANEXO III.....	155
1.0 COMPÓSITOS.....	154

<b>2.0 MOLDAGEM: EXTRUSÃO-INJEÇÃO.....</b>	<b>154</b>
<b>3.0 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....</b>	<b>155</b>

## 1.0 INTRODUÇÃO

A produção de novos materiais com elevado desempenho mecânico e propriedades multifuncionais tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, gerando muitos desafios aos cientistas e engenheiros. As pesquisas visam atender as necessidades industriais que não podem ser supridas pela utilização de compostos comuns de forma isolada em áreas como a medicina, indústria farmacêutica, produtos de uso pessoal, alimentação, transporte, entre outros.

Entre os materiais mais utilizados na atualidade estão os compostos cerâmicos, metálicos e poliméricos, usados como base na produção de uma nova classe de materiais orgânicos-inorgânicos nanoestruturados. Nessa classe de materiais estão os nanocompósitos, que apresentam uma matriz contínua e uma fase dispersa nanoparticulada que idealmente interagem de forma sinérgica, gerando propriedades físicas e/ou químicas distintas de seus componentes isolados [1]. Dentre os materiais inorgânicos mais estudados na atualidade estão os materiais lamelares, os quais têm chamado a atenção da comunidade científica devido às propriedades especiais que conferem ao nanocompósito [2][3][4][5][6][7].

Nos hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL), vários tipos de ânions podem ser intercalados entre as suas lamelas, desde íons simples até estruturas complexas como o DNA ou diferentes tipos de polímeros [8]. Dependendo do ânion intercalado no composto lamelar, sua dispersão em uma matriz hospedeira poderia proporcionar diferentes propriedades ao nanocompósito produzido.

Esses materiais lamelares podem ser naturais ou produzidos em laboratório de uma forma relativamente simples. Os processos de síntese dos HDL influenciam de forma direta nas propriedades químicas e físicas dos materiais obtidos, sendo classificados em métodos indiretos e diretos. Dentre os métodos de síntese diretos estão a coprecipitação e a síntese hidrotérmica. Existem outros métodos menos utilizados como a hidrólise induzida, sol-gel e a síntese eletroquímica. Nos métodos de síntese indiretos mais estudados é necessário um composto lamelar precursor, preparado por um dos métodos diretos, previamente intercalado com um ânion facilmente trocável ou que possa ser eliminado termicamente [9][10][11].

Os HDL têm sido avaliados segundo suas aplicações como intercaladores de diversos ânions orgânicos, dentre eles alguns absorvedores de radiação ultravioleta (UV), sintetizadas através de reações de coprecipitação e/ou troca aniônica [12].

A possibilidade de melhorar a propriedade de absorção da radiação UV proporciona uma potencial e importante aplicação na fabricação de nanocompósitos baseados na dispersão de compostos lamelares em matrizes poliméricas [13]. A grande relevância científico-industrial se justifica pela obtenção de materiais com potencial de melhorar não somente as suas propriedades mecânicas e/ou térmicas, como também a absorção da radiação UV, reduzindo processos oxidativos induzidos pela radiação solar, prolongando, desta forma, a vida útil de materiais poliméricos.

Os polímeros apresentam importância industrial devido às suas muitas aplicações e versatilidade. As propriedades dos polímeros conferem-lhes características que permitem utilizar esse tipo de materiais em grande e pequena escala desde elementos de uso pessoal até o industrial [14].

Com o uso externo, e devido aos fatores como a ação da radiação solar, os polímeros normalmente perdem suas propriedades como resultado de reações químicas irreversíveis que podem levar à descoloração, fissuramento, perda de brilho e redução da resistência mecânica e consequentemente falhas prematuras do material [15]. No setor elétrico, a rede protegida para distribuição de energia elétrica utiliza um recobrimento polimérico, o qual apresenta um melhor desempenho do que a rede convencional com cabos expostos. A confiabilidade do tipo de material utilizado no revestimento está baseada na sua durabilidade quando exposto ao calor, tensão elétrica, poluição e radiação solar [16].

A radiação solar considera-se como um dos principais agentes de degradação do material polimérico utilizado no revestimento de cabos no ambiente externo, entre eles o polietileno [16]. A degradação do polietileno pode ser de tipo térmica e/ou foto-oxidativa pela exposição ao calor e/ou à luz UV, o que leva à formação de uma variedade de compostos que apresentam grupos carbonila [17].

O mecanismo comumente aceito na literatura especializada envolve a formação de radicais alquila ( $R^*$ ) devido à separação de ligações covalentes, seguida da reação com oxigênio para formar hidroperóxidos ( $ROOH$ ) em uma reação em cadeia, como visto na Equação (1) [18].



A degradação fotoquímica é resultado de reações concorrentes de reticulação e cisão das cadeias, levando às alterações drásticas do seu desempenho. Um exemplo pode ser observado no trabalho do Munaro *et al.* [16], no qual foram avaliados esses efeitos sobre o polietileno utilizado no recobrimento de cabos elétricos. Os resultados de

tensão e deformação do polímero mais exposto à radiação solar foram reduzidos, devido ao fissuramento produzido, através do qual aumenta a penetração de oxigênio no interior do composto favorecendo sua degradação [16].

A energia da radiação solar aumenta com a redução do comprimento de onda. Assim, a radiação UV é a mais energética comparada com outras formas de radiação, como a infravermelha (acima de 800 nm) e visível (400-800 nm) [19]. A escala usada por fotobiólogos ambientais costuma dividir essa radiação em três faixas de diferentes comprimentos de onda segundo o seu efeito: UVA (320 a 400 nm); UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm) [20].

Compostos usados para proteção de radiação UV são divididos em orgânicos e inorgânicos, classificados rotineira e respectivamente como filtros de efeito químico e filtros de efeito físico. A importância dos filtros inorgânicos é devido ao fato de apresentar dois tipos de proteção, sendo que este tipo de composto envolve tanto absorção como o espalhamento de radiação sendo inespecíficos quanto às radiações UVA e UVB. No caso dos filtros orgânicos, os elementos utilizados apresentam características de absorção para comprimentos de onda específicos [9].

Na atualidade são conhecidos muitos compostos orgânicos que atuam como bloqueadores de radiação UV como o ácido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfônico (DASDSA), ácido 4-hidroxi-3-metoxi benzoico, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfônico, ácido p-aminobenzoico (PABA), ácido urocânico e substâncias que apresentam atividade de proteção solar como cinoxato, dioxibenzona, homoxalato, metil antranilato, octocrileno, metóxicinamato de octila, salicilato de octila, oxibenzona, ácido fenilbenzimidazol sulfônico, sulisobenzona, salicilato de trolamina, entre outras [9][20].

Os filtros orgânicos geralmente aromáticos, com grupos carboxílicos, são capazes de absorver a radiação UV de alta energia e transformá-la em radiação de menor energia através de transições HOMO-LUMO, e nos quais o excesso de energia é liberado em forma de calor. Estas moléculas apresentam um grupo doador de elétrons na posição orto ou para do anel aromático [19]. Entre os filtros inorgânicos, normalmente na forma de óxidos metálicos [19], os mais comumente utilizados são o ZnO e o TiO<sub>2</sub>. Nesses semicondutores sólidos os mecanismos de absorção e desativação envolvem transições entre bandas de valência e de condução.

Na literatura encontram-se exemplos de interação entre compostos inorgânicos com moléculas orgânicas que podem absorver radiação UV, um deles descreve a síntese por coprecipitação de sais de metais divalentes e trivalentes na presença de ânions dos

ácidos cinâmico e p-metoxicinâmico [21]. No trabalho do He *et al.* [12], que também utilizaram o método de síntese por coprecipitação, a metodologia de troca-aniônica foi utilizada para intercalar ânions orgânicos em um hidróxido duplo lamelar ( $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e os produtos foram cobertos com sílica amorfa com a finalidade de melhorar as suas propriedades fotoquímicas e aumentar sua estabilidade. Em outros estudos têm sido sintetizados nanocompósitos poliméricos, como o polietileno de alta densidade intercalados com HSL como o  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{A})_2$  (A=diversos ânions monovalentes hidrofóbicos, tais como sais do alaranjado de metila), para os quais propriedades interessantes foram observadas, inclusive melhorias das propriedades mecânicas em relação ao polímero puro [8].

Processos de coprecipitação também foram usados para sintetizar o HSL de zinco utilizado como carga funcional em polietileno de baixa densidade, síntese que tem mostrado a geração de nanocompósitos homogêneos com estabilidade frente à fotodegradação pela ação da radiação UV [7]. Silva e colaboradores [22] sintetizaram um compósito de poliestireno e um composto lamelar trocador aniônico funcionalizado com cinamato com propriedade de absorção UV, sendo que o produto final apresentou propriedades mecânicas semelhantes ao poliestireno puro, mas os mesmos foram capazes de absorver radiação UV.

Compósitos de polipropileno/ $\text{Mg}_3\text{Al}$ -tartrazina e polietileno tereftalato/HDL também mostraram modificação em algumas das suas propriedades mecânicas e na absorção UV [13][23]. Perioli utilizou filtros orgânicos como o Eusolex (ácido 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sulfônico) e o ácido 5-benzil-4-hidroxil-2-metoxi-benzenosulfonato, cujos ânions foram intercalados nos HDL contendo zinco, alumínio e magnésio. O composto de intercalação foi disperso em um creme a prova de água mantendo como objetivo originar uma nova formulação de protetor solar. A intercalação por troca iônica gerou um composto lamelar com uma estabilidade maior do que o fotoprotetor isolado frente à radiação UV [24].

Argilominerais também foram intercalados com substâncias que absorvem na região do UV, como o etilcinamato na montmorilonita usando adsorção gasosa. O material resultante mostrou melhorar a capacidade de proteção do argilomineral, principalmente na faixa da radiação ultravioleta “C” (290-190 nm) [25]. Outro estudo que tem mostrado a possibilidade de intercalação de um material como o ânion derivado do ácido p-aminobenzoico em um HDL de Zn/Ti foi observado no trabalho do Li Young [26], no qual se indica a potencial aplicação do material como protetor solar.



Mais recentemente, o HSL de zinco intercalado com p-aminobenzoato mostrou ser um composto com potencial para ser usado como absorvedor de radiação UV, propriedade que permitiria sua utilização na produção de um protetor solar [8]. Segundo a informação encontrada na literatura e dada a viabilidade da dispersão dos compostos lamelares em materiais poliméricos, o projeto visa a intercalação de espécies bloqueadoras de radiação ultravioleta em HDL e utilização desses materiais como cargas funcionais em polietilenos na formulação de materiais nanocompósitos poliméricos. O absorvedor orgânico escolhido foi o ácido p-aminobenzóico devido às suas conhecidas propriedades de absorção UV (intercalado na forma de seu ânion) e baixo custo, com a expectativa de melhorar a estabilidade da molécula orgânica quando intercalada e a obtenção de um material capaz de absorver nas regiões UVA e UVB.

O material polimérico escolhido foi o polietileno de baixa densidade (PEBD), devido às suas propriedades mecânicas, somadas às melhoras importantes nas propriedades mecânicas que têm sido observadas em nanocompósitos produzidos utilizando os HDL e HSL como cargas funcionais [4][27][28][29].

A utilização de materiais absorvedores de radiação UV intercalados em materiais lamelares tem sido estudada [9][30], mas ainda é necessário analisar o seu efeito quando utilizados como cargas em polietileno para melhorar a sua fotoestabilidade frente à radiação UV.

Diante desse fato, o presente trabalho tem como objetivo avaliar em escala laboratorial a possível modificação das propriedades de absorção UV além das propriedades mecânicas do PEBD na presença de HDL e HSL, intercalados com compostos que absorvam radiação UV, que quando adicionados ao polímero atuem como componentes auxiliares visando aprimorar diversas propriedades do material.

## 1.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De acordo com a IUPAC, um nanocompósito é definido como um compósito em que pelo menos um dos domínios de fase tem uma dimensão menor que 100 nm ( $1 \text{ nanômetro} = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) [30][31][32] (TABELA 1), estas dimensões melhoram a interação entre as partículas e a matriz, fazendo com que as novas propriedades e características do material obtido sejam muito mais evidenciadas e proeminentes do que no compósito, chegando muitas vezes a serem superiores às dos componentes iniciais.

TABELA 1 - TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS

<b>Tipo de matriz</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Metal</b>	Fe-Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
<b>Cerâmico</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> /Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT
<b>Polímero</b>	Polímero termoplástico ou termofixo ou silicatos em lamelas, poliéster ou TiO <sub>2</sub> , polímero ou CNT, polímero ou hidróxidos duplos em lamelas.

FONTE: Adaptada de CAMARGO (2019) [33].

O desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos poliméricos reforçados com argilominerais (montmorilonita e nylon-6), reportados pelo grupo da Toyota do Japão nos 90, deram início aos estudos relacionados com a procura de materiais alternativos para serem utilizados como cargas em polímeros. Esta classe de materiais nanocompósitos surgiu para superar algumas das limitações dos microcompósitos monolíticos [33]. Os materiais que compõem um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica, e os mesmos podem ser classificados segundo a matriz do material, em 3 diferentes categorias: nanocompósitos com matriz cerâmica (CMNC), matriz metálica (MMNC) e matriz polimérica (PMNC).

Nos nanocompósitos poliméricos, as cargas se encontram dispersas na matriz polimérica, sendo as mais comuns aquelas que envolvem argilominerais trocadores catiônicos, como os argilominerais. Recentemente tem sido proposto o uso de compostos de intercalação do tipo inorgânico/orgânico. Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades distintas dos compósitos poliméricos tradicionais, podendo proporcionar mudanças consideráveis no desempenho do polímero como o aumento da estabilidade térmica, entre outros. Os teores de carga em massa aplicada para se obter os efeitos desejados na matriz são muito menores (cerca de 2-5%), em relação aos compósitos tracionais (valores de até 50%), considerando-se como exemplo os aditivos anti-chama clássicos.

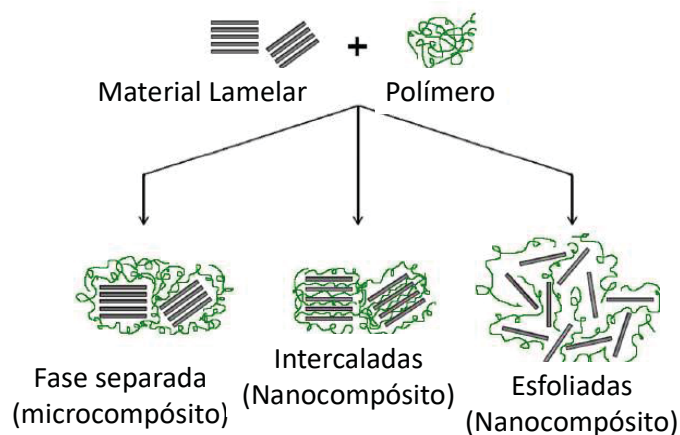
As mudanças nas propriedades das partículas podem ser observadas quando o tamanho da partícula é menor que um nível particular, chamado de “tamanho crítico” (nanofases apresentam áreas superficiais para contato muito maiores que a microfase) [33]. Além disso, quando as dimensões atingem o nível nanométrico, as interações nas interfaces tornam-se amplamente aprimoradas, e isso é importante para melhorar as propriedades dos materiais. Quando se trata das propriedades mecânicas, estes materiais

têm a característica de transferir propriedades da carga não presentes na matriz pura, sem sacrificar as propriedades originais da matriz.

Os nanocompósitos poliméricos sintetizados a partir da união de compostos lamelares e polímeros orgânicos são um importante objeto de estudo, ao considerar compostos inorgânicos lamelares que apresentam características e propriedades mecânicas que podem ser vistas como antagônicas às matrizes poliméricas e que, aliadas, podem compor materiais com características muito interessantes como melhores propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas. As cargas utilizadas possuem dimensões nanométricas (1-100 nm) que permitem melhor dispersão na matriz polimérica e por sua vez, uma melhoria das propriedades físicas do compósito. Além disso, o preparo do nanocompósito permite encontrar, em muitos casos, uma relação entre baixo custo, ao utilizar menor quantidade de carga, e elevado desempenho. Um exemplo pode ser observado no trabalho de Xie *et al.*, no qual foram produzidos nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e HDL organofílicos que melhoraram as propriedades ópticas, mecânicas e térmicas do material frente ao polímero puro, sendo que o filme com 2% de carga lamelar mostrou os melhores resultados [34][35]. Trabalhos publicados por Jaeger *et al.* mostraram a atribuição da propriedade de cor a um nanocompósito de polietileno pela introdução de HDLs de Co(Ni)-Al hidrofílicos e hidrofóbicos. [4][27]. A proteção UV dos nanocompósitos foi analisada no trabalho de Naseem *et al.*, em que diferentes HDLs modificados com SDBS e ácido láurico foram introduzidos em uma matriz de polipropileno, sendo que o HDL ZnTi apresentou maior absorção de radiação [36]. Nanocompósitos utilizando polietileno e polímeros biodegradáveis como matriz polimérica como PLA, poli(carbonato de propileno) e poli (álcool vinílico) também tem sido avaliados pela introdução de HDLs, mostrando melhoria das propriedades do material como de barreira de gás, e com potencial uso na produção de embalagem [37][38][39]. Metais da primeira serie de transição como o cobre(II) mostraram ser majoritariamente absorvidos de soluções aquosas pela utilização de um HDL MgAl modificado com poliamida de polietileno e ácido tânico [40].

Um aspecto importante na obtenção dos nanocompósitos poliméricos contendo materiais lamelares é a homogeneidade do produto final, de maneira geral são classificados em três tipos principais de acordo com a sua estrutura (FIGURA 1):

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MATERIAL LAMELAR QUANDO DISPERSO NO POLÍMERO.



FONTE: Adaptado de Alexandre (2000) [41].

a) Microcompósito com fases separadas:

Neste tipo de compósito são obtidas duas fases distintas devido à absorção do polímero nas lamelas.

b) Nanocompósito intercalado:

Acontece a intercalação das cadeias do polímero nos espaçamentos interlamelares, diminuindo o tamanho dos tactóides (tactóide= aglomerados de cristalitos), e aumentando a interação entre as fases.

c) Nanocompósito esfoliado:

As lamelas individuais são distribuídas ordenadamente ou randomicamente pelo polímero. O material não apresenta mais ordenamento no eixo de empilhamento das lamelas devido à separação das mesmas em unidades individuais, ou a distância entre as lamelas é variável (espaçamento entre lamelas maior que 8 nm). Desde um ponto de vista estrutural/morfológico e das propriedades mecânicas, a distribuição randômica das lamelas pode ser considerada como um nanocompósito mais bem estruturado e homogêneo, mas muitas vezes algumas propriedades interessantes podem deixar de se obter nesse caso (propriedades como o efeito de restrição estérica do polímero entre as lamelas).

### 1.1.1 Formação de nanocompósitos poliméricos

Entre as metodologias de síntese para a obtenção de nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais lamelares podem se citar as seguintes rotas:

a) Polimerização in situ:

Neste método, monômeros são intercalados no material lamelar, seguido da subsequente polimerização de forma que o polímero seja gerado entre as lamelas. A reação de polimerização é iniciada utilizando tratamentos térmicos, redox, micro-ondas, entre outros [4]. Entre os métodos de polimerização in situ pode ser citada a intercalação via troca aniônica, como a metodologia mais aplicada na preparação de nanocompósitos poliméricos com HDLs. Outro método é a coprecipitação na qual os monômeros podem ser ancorados diretamente as lamelas do HDL na reação de coprecipitação dos hidróxidos metálicos para ser subsequentemente polimerizados, ou adicionar pilastras no domínio interlamelar do HDL com surfactantes. A polimerização da matriz in situ gera produtos com alto grau de dispersão de cargas e permite formar compósitos com alto grau de delaminação em silicatos lamelares.

b) Esfoliação- adsorção:

O material lamelar é primeiramente esfoliado em um solvente em que o polímero seja solúvel, permitindo a adsorção do mesmo nas lamelas. Quando o solvente é evaporado, o material lamelar remonta sua estrutura, gerando-se uma estrutura ordenada no qual o polímero está intercalado.

c) Método de fusão:

Dependendo da compatibilidade da superfície da lamela com o polímero, pode-se formar um material intercalado ou esfoliado. Isto acontece quando o material lamelar é misturado com a matriz polimérica amolecida, permitindo a difusão do polímero no domínio interlamelar. É uma rota com efetividade de custo, podendo ser realizada diretamente na extrusora, favorável ao meio ambiente já que não se requer nenhum solvente apresenta-se como promissora por sua baixa complexidade tecnológica.

d) Síntese através de um modelo (template):

Utilizado com polímeros solúveis em água, formando o material lamelar in situ em uma solução aquosa que contenha o polímero. O polímero ajuda na nucleação, à medida que a lamela cresce, o polímero fica retido e intercalado.

e) Método por casting úmido:

Primeiro o material lamelar é submetido a um processo de desagregação fazendo uso de um banho de ultra-som, subsequentemente adicionado no polímero em solução, e uma vez homogeneizada a mistura, o solvente é evaporado permitindo a obtenção do nanocompósito [1].

## 1.2 COMPOSTOS LAMELARES

Atualmente os materiais lamelares são de grande importância por permitirem a obtenção de compostos de intercalação do tipo orgânico/inorgânico, os quais apresentam estruturas cristalinas altamente específicas. Estes compostos fazem parte de uma classe de materiais usualmente referidos como de baixa dimensionalidade estrutural, devido ao crescimento preferencial dos cristais ao longo das direções lamelares (eixos  $x$  e  $y$ ). Os cristais são obtidos pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamados de lamelas, as quais estão ligadas entre si por meio de forças fracas, sendo do tipo de van der Waals, ou através de interações eletrostáticas entre os íons interlamelares [1]. A região de interação fraca entre as lamelas é conhecida como espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals.

O termo “bidimensional” não deve ser mal interpretado, pois se refere a forma de crescimento de um cristal lamelar, na forma de placas.

Devido às interações relativamente fracas entre as lamelas do material, existe a possibilidade da separação dessas lamelas na presença de agentes que as estabilizem como unidades isoladas, exemplo são os agentes surfactantes [42]. Esse fenômeno é conhecido como delaminação. Caso lamelas individuais sejam obtidas, o termo esfoliação é adotado. Estas lamelas, por efeito de algum tratamento, podem ser reagrupadas, a fim de recuperar o material lamelar.

Normalmente, essas estruturas possuem ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “ $x$ ” e “ $y$ ”, empilhadas na direção “ $z$ ” ou direção basal [9][43]. As interações que mantêm as lamelas unidas são bem mais fracas que as existentes entre os átomos na lamela, o que gera anisotropia nesse tipo de material.

Nos compostos lamelares ocorrem reações de intercalação ou reações de troca iônica como é o caso dos argilominerais do grupo das esmectitas, calcogenetos de metais de transição, grafite, entre outros. O espaço entre lamelas pode alocar espécies químicas, e mesmo assim, manter a sua integridade estrutural após a reação, ocorrendo uma expansão ou contração da estrutura lamelar ao longo do eixo basal. Os processos de intercalação envolvem metodologias de troca iônica ou reações redox. Estes processos de intercalação são geralmente reversíveis e podem ser descritos como a inserção topotática de uma espécie hóspede móvel (átomo, molécula ou íon) (A) em uma estrutura hospedeira cristalina (Z), com sítios vazios no retículo cristalino, passíveis de serem ocupados ( $\circ$ ), como indicado na equação (2) [1]. O termo topotático refere-se às reações em estado sólido, os elementos definidos da matriz hospedeira

(placas) mantêm-se inalterados no decurso da reação, exceto por pequenas distorções reversíveis da ordem de 0,01 a 0,1 Å e alteração do espaçamento basal [44].



A equação (2) mostra uma descrição de uma reação de intercalação genérica característica de compostos não estequiométricos referida aos aspectos estruturais fundamentais. A intercalação mantém as características estruturais básicas da matriz hospedeira, mas as características físico-químicas, mecânicas, reológicas, térmicas magnéticas, ópticas e outras, podem ser fortemente afetadas.

Os materiais lamelares podem ser divididos em três classes segundo a distribuição de cargas elétricas na estrutura lamelar: a) Os que possuem lamelas carregadas negativamente, portanto, utilizadas em reações de troca catiônica, por exemplo, os calcogenetos ou alguns argilominerais do grupo 2:1, b) os que possuem lamelas neutras, como o grafite e os hidróxidos simples lamelares (HDL) e, c) os que possuem lamelas carregadas positivamente, as quais são compensadas pela presença de ânions como ocorre nos HDL e hidroxissais lamelares (HSL) [9] e que também podem ser utilizados em reações de troca catiônica [45].

### 1.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Dentro do grupo de compostos com lamelas carregadas positivamente ou trocadores aniônicos e catiônicos, os HDL são os mais conhecidos e estudados. Esse termo tem sido amplamente utilizado e destaca a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos, com dois estados de oxidação, normalmente  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  [28][45]. Os HDL têm recebido grande atenção nos últimos anos porque eles aumentam a estabilidade térmica, atribuem propriedades anti-chama e melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros. Diversos trabalhos detalham a síntese, propriedades físico-químicas, modificação superficial e aplicações como agentes de reforço em polímeros, suportes de enzimas, agentes para remoção de poluentes em águas, liberadores controlados de medicamentos, pesticidas, entre outros [46].

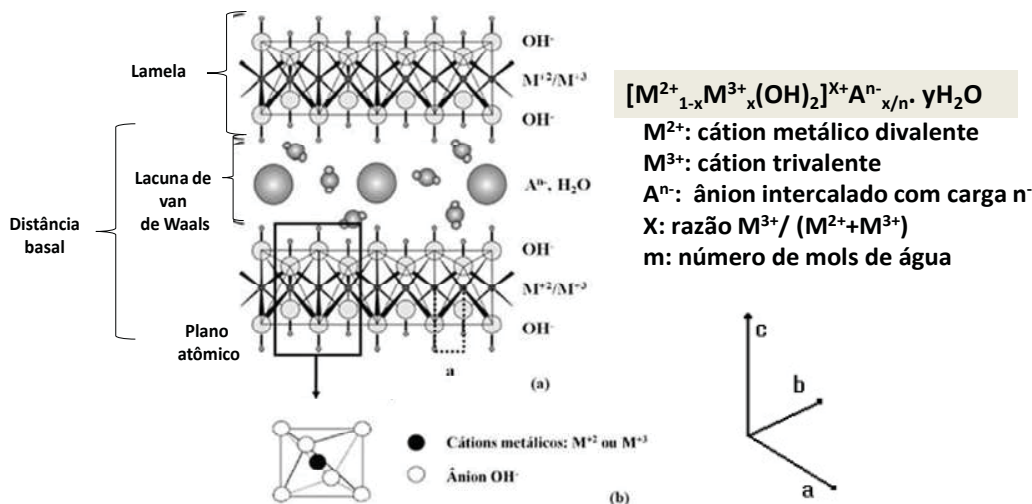
Estes tipos de compostos são utilizados em reações de intercalação, devido aos espaços entre as lamelas (espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals) que podem alojar diferentes ânions, mantendo a integridade estrutural do cristal após a reação [47]. A importância da reação de intercalação é a inserção de novos ânions que modifiquem as propriedades originais do HDL, pois são produzidas alterações de densidade

eletrônica geradas entre a matriz hospedeira e as espécies envolvidas, alterando sua densidade, condutividade, propriedades ópticas, entre outras [1].

Os HDL naturais são relativamente raros e estão associados às formações metamórficas, sendo encontradas em depósitos salinos e formadas em condições de baixa temperatura e pressão [1]. Já os HDL sintéticos podem ser obtidos por diferentes rotas e com composições variadas, permitindo uma grande variedade de aplicações. Um dos primeiros artigos científicos que trata de compostos do tipo hidrotalcita em catálises básicas foi escrito por Miyata (1971). A partir dessa data, essa classe de materiais tem sido muito estudada devido ao seu grande potencial para ser aplicada em diversas áreas da química de materiais [48].

A caracterização da estrutura dos HDL (FIGURA 2) foi detalhadamente elaborada por Allmann (1968) e Taylor (1969), que estudaram monocristais de piroaurita e esjorgrenita ( $\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{+3}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [27]. Esses tipos de minerais assemelham-se em suas características estruturais, mas podem ser distinguidas por difração de raios X (XRD) [48].

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HDL (a) UNIDADE OCTAÉDRICA ESTRUTURAL (b).



FONTE: Adaptado de BARRIGA (2002) [11].

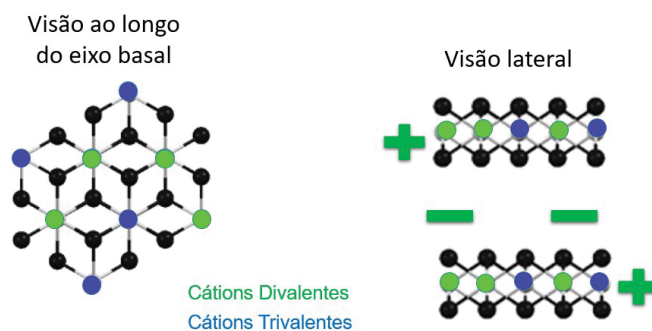
A classe dos HDL pode ser representada pela seguinte fórmula  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [46], onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  representam os cátions divalente e trivalente respectivamente, e A é um íon interlamelar com carga n- ( $n = -1$  até  $-x$ ). Sua estrutura pode ser descrita como derivada da estrutura da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), possuindo



lamelas constituídas de octaedros, levemente distorcidas ligados pelas arestas e com centros metálicos de magnésio com uma carga “2+” coordenados nos vértices por seis grupamentos hidroxilas com uma carga “1-” (FIGURA 3). Cada hidroxila está ligada a três átomos de magnésio, gerando uma estrutura tri-octaédrica, em que todos os sítios octaédricos estão ocupados, resultando em uma estrutura com lamelas neutras desde  $2/6+ = 1/3+$  (carga 2+ dos magnésios dividida por seis ligações com hidróxilas) e  $1/3+ = 1/3+$  (carga 1- das hidroxilas, dividida entre três ligações com magnésio), dessa forma as cargas se cancelam [49].

As lamelas dos HDL não obedecem totalmente o princípio de valências eletrostáticas de Pauling, e por isso existem ânions interlamelares para compensar o excesso de carga positiva resultante do desbalanceamento de cargas, que é resultado da substituição isomórfica de parte dos metais divalentes por metais trivalentes [1]. A razão molar entre os cátions divalente e trivalente nos HDL ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode variar numa faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de “x” (na fórmula geral) de  $0,5 > x > 0,14$  e determina a densidade de carga na lamela do HDL, podendo ser responsável pelas propriedades do material.

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE  $M^{2+}$  POR  $M^{3+}$  (CÁTIONS DIVALENTES POR TRIVALENTES).



FONTE: Adaptada de BARRIGA(2002) [11]

Com exceção da razão  $(M^{2+}/M^{3+}) = 1$ , os HDL possuem uma célula unitária hexagonal, quando analisados pela técnica de difração de raios X de pó, apresentado um padrão característico. As reflexões basais (00l) estão relacionadas ao empilhamento das lamelas, (hk0) à organização da estrutura no interior das lamelas e as (0kl) à ordenação de uma lamela em relação à outra. Os HDL são formados por uma mistura de cátions metálicos, geralmente cátions divalentes e trivalentes, que pertencem ao terceiro e

quarto período da tabela periódica dos elementos. Esses cátions devem apresentar coordenação octaédrica o que implica uma faixa de raio iônico cujo valor é de 0,65-0,80 Å para os metais divalentes e 0,62-0,74 Å para os metais trivalentes (com exceção do  $\text{Al}^{3+}$ , 0,50 Å). Diferentes combinações metálicas já têm sido utilizadas para a síntese de HDL [50][28]. Algumas combinações são apresentadas na TABELA 2.

A espessura da lamela varia com os raios iônicos dos  $\text{M}^{2+}$   $\text{M}^{3+}$  presentes e é diretamente proporcional à razão molar  $\text{M}^{+2}:\text{M}^{+3}$ . O espaçamento basal consiste na espessura da lamela mais o tamanho e orientação do ânion intercalado (TABELA 3). Porém, o espaçamento basal é definido pelo diâmetro da molécula de água quando esta é maior do que o ânion intercalado.

TABELA 2 - COMBINAÇÕES DE CÁTIONS DIVALENTES E TRIVALENTES QUE SÃO UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE UM HDL

Cátions	Trivalente								
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X	X							
Ca	X								
Li**	X								

\*Tetravalente, \*\*monovalente.

FONTE: Adaptado de CREPALDI (1998) [28].

TABELA 3 - ESPAÇAMENTOS BASAIS (d) PARA ALGUNS HDL.

Ânion	D (Å)
$\text{OH}^-$	7,55
$\text{CO}_3^{2-}$	7,65
$\text{F}^-$	7,66
$\text{Cl}^-$	7,86
$\text{Br}^-$	7,95
$\text{I}^-$	8,16
$\text{NO}_3^-$	8,79
$\text{SO}_4^{2-}$	8,58
$\text{ClO}_4^-$	9,20

FONTE: Adaptada de CAVANI. (1991) [10].

Praticamente não existem limitações para a intercalação de ânion com diferentes características e cargas entre as lamelas dos HDLs, tendo sido relatados haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), oxoânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ), ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ), polioxometalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ), ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas), entre outros.

Quanto maior a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, mais facilmente o HDL desejado será formado [28]. Em geral, os ânions são orientados de uma forma a maximizar a interação com as lamelas que os cercam, como exemplo o carbonato se posiciona paralelo à lamela para maximizar a interação eletrostática entre os ânions e a carga positiva das lamelas, de forma que os três átomos de oxigênio no carbonato possam interagir por igual com as hidroxilas formando ligações de hidrogênio. Por sua parte a baixa densidade de carga do íon nitrato, com a mesma geometria que o carbonato, faz com que seja necessário o dobro de ânions para satisfazer a carga positiva das lamelas, razão pela qual este desvia da estrutura plana paralela as lamelas e se posiciona em perpendicular para acomodar esses ânions [51]. O ordenamento dos cátions entre as lamelas não é somente dependente da densidade das cargas das lamelas como também do pH de síntese já que muitas HDL podem ser sintetizado em uma larga faixa de pH, sendo esses cristalinos ou não.

Os HDL possuem um grande potencial para serem aplicados em diferentes áreas da química de materiais. Entre as áreas mais exploradas podem ser citadas sua utilização como catalisadores, suportes para catalisadores, adsorventes, estabilizadores de polímeros, aplicações na medicina, entre outras áreas. Dentre estas aplicações, sua utilização como nanocargas em materiais poliméricos vem ganhando destaque como alternativa aos silicatos (mais comumente usados como cargas), devido ao fato de serem quimicamente ativos ao aceitar a funcionalização de espécies orgânicas nas lamelas inorgânicas, apresentarem decomposição térmica acima da temperatura de decomposição de diversos polímeros ajudando no aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica, conferindo a propriedade de retardamento de chama [52]. Além disso, os HDL apresentam versatilidade para serem modificados por uma ampla variedade de espécies aniônicas devido também a sua grande capacidade de troca aniônica (CTA). Utilizando como exemplo o sistema Mg/Al-Cl anidro e nas razões molares 2:1 e 1:1, a CTA é de 469 e 646 meq/100 g de HDL, o que é muito superior aos argilominerais trocadores catiônicos, que apresentam capacidade de troca catiônica de no máximo 150 meq/100 g [1].

Na literatura são também encontrados HDL contendo mais de um cátion divalente, compostos denominados algumas vezes como HDL trimetálicos, ampliando ainda mais a probabilidade na composição de diferentes HDL. Mas a aplicação deste tipo de compostos tem sido pouco reportada. Alguns exemplos recentes são encontrados na literatura, como o estudo reportado por Naseem *et al.*, que compararam diferentes metais de transição na obtenção de HDLs trimetálicos preparados pelo método da hidrólise térmica da uréia [53]. Wang e colaboradores avaliaram a utilização desse tipo de HDL trimetálicos como carga funcional em polipropileno observando melhorias das suas propriedades antichama [52]. Em outro estudo realizado por Wang *et al.* o efeito do HDL  $\text{MgZnAl-CO}_3$  foi avaliado como protetor da radiação UV de asfalto, mostrando melhor eficácia para o HDL com maior proporção de zinco [54]. Eshaq *et al.* mostraram a otimização da degradação do PET por glicólise pela utilização do HDL (Mg-Zn)-Al [55].

### 1.3.1 Métodos de síntese

Provavelmente a primeira síntese de um HDL foi descrita em um trabalho publicado em 1942 por Feitknecht [4][56]. Desde então os HDL podem ser sintetizados por diferentes métodos os quais são divididos em:

- a) Métodos diretos, em que o HDL é obtido diretamente de sais ou óxidos.
- b) Métodos indiretos, nos quais um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído por outro ânion de interesse.

Nas metodologias utilizadas vários fatores devem ser considerados na etapa da síntese, como a razão entre os metais  $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$ , o pH da reação, a natureza dos íons, a atmosfera do meio de reação, tempo e grau de agitação, concentração das soluções, temperatura de reação, entre outras. Entre os principais métodos utilizados na síntese direta e indireta no presente trabalho podem ser citados:

- Coprecipitação

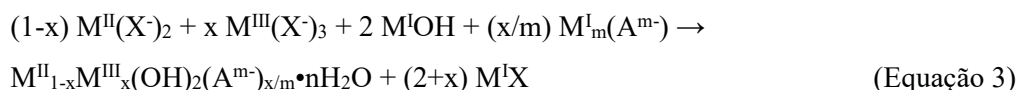
Este é o método mais utilizado no preparo dos HDL. Os precursores são os sais metálicos, para os quais há uma faixa de pH determinada segundo o HDL desejado (TABELA 4). Embora sólidos sejam formados em uma larga faixa de pH, não necessariamente esses sólidos são cristalinos.

TABELA 4 - FAIXAS DE pH UTILIZADAS NA SÍNTESE PARA A FORMAÇÃO DE ALGUNS HDL

Composição do HDL	Faixa de pH
$[Zn_{1-x}Cr_x(OH)_2](Cl^-)_x$	4,5 – 10,0
$[Ni_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3^{2-})_{x/2}$	5,0-10,0
$[Ni_{1-x}Cr_x(OH)_2](Cl^-)_x$	5,5-11,5
$[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_x$	6,0-10,0
$[Co_{1-x}Fe_x(OH)_2](Cl^-)_x$	7,5-10,5
$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_x$	8,0-10,5

FONTE: BRAVO-SUAREZ, J. J. (2004) [48] e DE ROY, A. (1992) [57].

A reação química envolvida é representada na equação (3):



Sendo  $M^I$  um cátion monovalente ( $Na^+$  ou  $K^+$ ) e  $X^-$  é um ânion ( $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ). O método pode ser dividido em três metodologias dependendo do controle do pH:

a) Método a pH crescente ou método de titulação: Consiste em adicionar uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado sobre a solução ácida que contém os sais dos cátions metálicos. Os cátions trivalentes tendem a precipitar antes que os divalentes, limitando a obtenção de HDL puros por meio deste método.

b) Método a pH decrescente: A solução que contém os sais dos cátions é adicionada sobre uma solução que contém a base e o ânion a ser intercalado.

c) Método a pH constante: Uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, controlando o pH pela adição simultânea de uma base ( $NaOH$  ou  $KOH$ ). Este método tem permitido a obtenção de HDL de alta pureza.

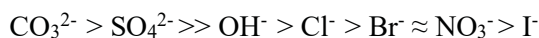
• Método da hidrólise térmica da uréia

Este método conhecido como precipitação homogênea envolve a liberação de amônia a partir da hidrólise térmica da uréia e aumento do pH para cerca de 9,0, suficiente para a precipitação da maioria dos hidróxidos metálicos [27].

• Troca iônica direta em solução

Este método é definido como uma síntese indireta no qual é envolvida a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Esta substituição envolve a capacidade dos ânions para estabilizar a estrutura lamelar. A ordem da capacidade de

estabilização de ânions inorgânicos nas lamelas dos HDLs foi descrita por Miyata [1][58], como segue:



O HDL precursor é adicionado em uma solução contendo o ânion de interesse, sob agitação constante controlando as condições de reação. A afinidade do ânion a ser trocado com a matriz lamelar é o fator chave para determinar a extensão da intercalação. Neste método, geralmente o HDL precursor contém íons cloreto ou nitrato e o ânion de interesse a ser trocado deve estar em maior proporção que o ânion do HDL precursor, como indicado na Equação 4:



#### 1.4 HIDROXISSAIS LAMELARES (HSL)

Além da substituição dos cátions em estruturas do tipo Brucita, também é possível que uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas seja ocupada por outros íons ou por moléculas de água. Nestas estruturas é necessária a presença de contra íons na segunda esfera de coordenação de modo a estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions, originando-se assim um hidroxissal lamelar (HSL) [59][60].

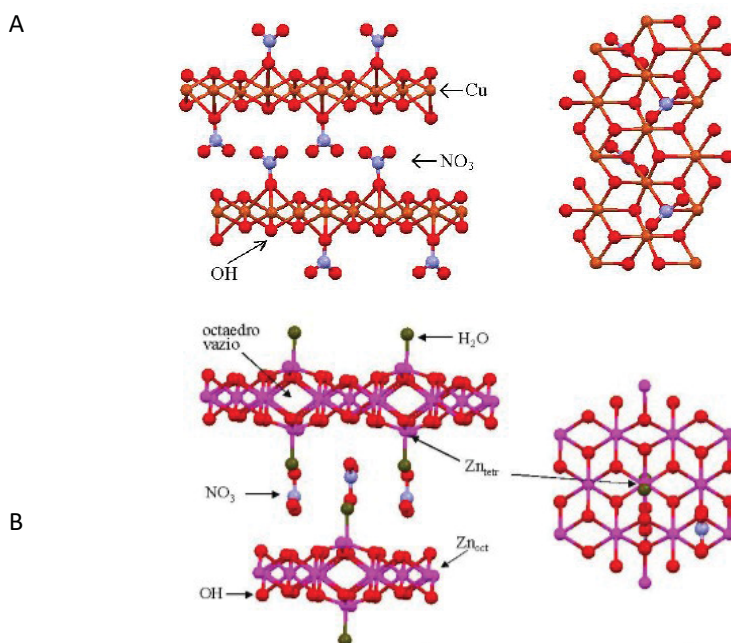
A fórmula geral dos HSL é  $\text{M}^{\text{x}+}(\text{OH})_{\text{x-y}}(\text{A}^{\text{n-}})_{\text{y/n}} \cdot \text{zH}_2\text{O}$ , em que  $\text{M}^{\text{x}+}$  corresponde ao cátion divalente ou trivalente ( $\text{M}^{3+}$ = elemento terras raras) e A ao íon interlamelar com carga n- [7]. Esse tipo de composto tem sido definido na literatura como hidróxido de metal simples lamelar (do inglês *Layered single-metal hydroxide*, *LSH*), mas são encontrados sob o nome de hidroxissais lamelares devido à proximidade com o termo hidróxido duplo lamelar (HDL). Também são encontradas na literatura outras denominações como  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  e  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , que são usadas quando existem contra-íons que não estão ligados diretamente às lamelas, e estariam formando inicialmente hidróxidos simples [61].

Os HSL mesmo que tenham sido menos estudados em comparação com os HDL, são mencionados como objeto de síntese em muitos trabalhos nos quais se procuram caracteriza-los, resolver suas estruturas por difração de raios X, analisar sua estabilidade térmica, entre outros. Desde o ano de 1993, quando foi descrita a capacidade de troca aniônica dos HSL, cada vez mais têm sido executados estudos de intercalação utilizando os HSL como matrizes hospedeiras [61], mas ainda são escassos os trabalhos que propõem suas aplicações ou de seus derivados.

Dentre as potenciais aplicações dos HSL na literatura, existem estudos para utilizar suas propriedades como precursores de óxidos metálicos com crescimento topotático, catalisadores para esterificação de ácidos graxos, materiais com propriedades magnéticas, cargas funcionais em polímeros, entre outras [59].

As estruturas dos HSL podem ser divididas em dois tipos baseados no empilhamento característico de hidroxinitratos de níquel e zinco e que são válidos para outros HSL envolvendo cátions divalentes com raios próximos aos do níquel e zinco [62]. O tipo I inclui HSL com estruturas lamelares formadas por octaedros com centros metálicos e contra-íons ligados diretamente ao cátion central (FIGURA 4-A). No tipo II parte dos cátions coordenados octaédricamente com hidroxilas, presentes na lamela, são deslocados para posições tetraédricas, dando origem a outros tipos de lamelas carregadas positivamente. A base destes tetraedros compartilha as hidroxilas com as lamelas e o ápice deste tetraedro pode estar ocupado por contra-íons (FIGURA 4-B, IIa) ou por moléculas de água (FIGURA 4-B, IIb) [9].

FIGURA 4 - ESTRUTURA DO HIDROXINITRATO DE COBRE ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ) (A) E HIDROXICLORETO DE ZINCO ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (B). VISÃO LATERAL (a) E SUPERIOR DA LAMELA (b). ESTRUTURA SEM OS HIDROGÊNIOS, PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.



FONTE: Adaptado de CURSINO, A. C. T (2010) E AGUIRRE, J. M.(2011) [9][63].

Os HSL, assim como os HDL, podem ser produzidos por diversas rotas de síntese, sendo as mais comuns: a hidratação de óxido/sal a qual consiste em hidrolisar um sal

hidratado de um metal divalente na presença de um óxido metálico; reação de hidrólise da ureia na presença de uma solução do HSL; reação no estado sólido da uréia onde se requer sua decomposição para a geração de íons hidróxido reduzindo a quantidade de água ao mínimo (*melt reaction*); método do sal-base através da obtenção do HSL por precipitação; e outros métodos alternativos e menos usuais descritos na literatura como síntese via aquecimento de acetatos metálicos, tratamentos hidrotermais e métodos sol-gel [63][64].

Na reação hidrotérmica, os reagentes são tratados acima do ponto de ebulição da água. Neste tratamento, o sal do metal divalente é dissolvido em água na presença de uréia, em um recipiente fechado hermeticamente. Os produtos geralmente possuem alto grau de cristalinidade e de maiores dimensões aos obtidos pela precipitação alcalina [65]. Os HSL possuem propriedades que lhe rendem diversas aplicações em potencial. Podem ser utilizados como catalisadores para esterificação de ácidos graxos [66], materiais com propriedades magnéticas, como trocadores aniônicos com retenção seletiva de ânions, filmes de crescimento topotático, atribuição de cor em polímeros [1][27], entre outras.

## 1.5 POLÍMEROS

Na metade do século XX, estes materiais foram ganhando espaço devido à suas propriedades e opções para modificação química e processamento, que os tornaram uma classe versátil com uma ampla gama de propriedades, razão pela qual foram gradativamente substituindo materiais considerados de engenharia como metais e madeira em aplicações exclusivas que os utilizavam. Hoje em dia são uma escolha inevitável para aplicações em larga escala em vários campos, como na indústria aeroespacial, construção, transporte, produtos de asseio pessoal, entre outros.

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, interações moleculares e estrutura química, baseados em unidades monoméricas que se repetem, e são encontrados na natureza ou podem ser sintetizados em escala laboratorial e industrial. O grau de polimerização dos polímeros depende do número de meros de cadeia polimérica, e é simbolizado por “n” ou “DP” (*degree of polymerization*) [7][16].

São divididos de forma geral em três classes: termoplásticos (podem ser fundidos várias vezes), termofixos (rígidos e frágeis, estáveis a variações de temperatura) e elastômeros (borrachas, classe intermediária entre os termoplásticos e termorrígidos) [16]. Os polímeros podem ser de cadeia ramificada com prolongamentos que podem ser



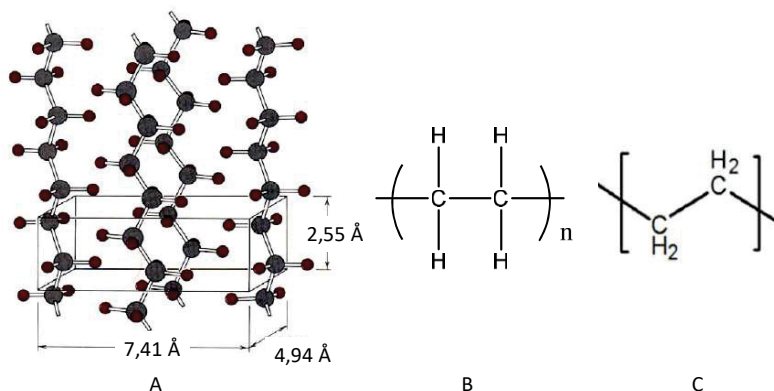
curtos ou longos, formados pelo mesmo monômero que compõe a cadeia principal ou por outro, dando origem a diferentes estruturas poliméricas

## 1.6 POLIETILENO

Entre os polímeros olefinicos, é encontrado o polietileno. Pela polimerização do etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), possui conformação *zig-zag* em que as ligações de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único, mantendo um comprimento constante de  $1,54 \times 10^{-7} \mu\text{m}$  e um ângulo de  $109,5^\circ$ . O polietileno pode ser classificado segundo a configuração das cadeias e sua densidade, é parcialmente cristalino, flexível, e suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina [27]. A parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas. As lamelas são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas. O cristal do polietileno pode apresentar uma estrutura cristalina hexagonal ortorrômbica com dimensões da célula unitária de  $a = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,94 \text{ \AA}$  e  $c = 2,55 \text{ \AA}$  (em condições normais de temperatura e pressão), ou uma estrutura cristalina metaestável monoclinica com parâmetros de rede  $a = 9,09 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,53 \text{ \AA}$  e  $c = 4,79 \text{ \AA}$  [67] (FIGURA 5).

Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns devido à sua natureza parafínica, alto peso molecular e estrutura parcialmente cristalina. São parcialmente solúveis em alguns solventes orgânicos em temperaturas abaixo de  $60^\circ\text{C}$  [67].

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA ORTORRÔMBICA NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO DO CRISTAL DO POLIETILENO (A), REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE REPETITIVA DO POLIETILENO (B), REPRESENTAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA DO PEBD (C).



Adaptado de MARK. (1996) [67].

A primeira produção comercial do polietileno data de 1939, pela Imperial *Chemical Industries*, sob alta pressão. O produto apresentou excelentes propriedades de isolamento elétrico, sendo a sua primeira aplicação no isolamento de cabos submersos. Na atualidade, o polietileno é muito importante no setor elétrico devido às suas excelentes propriedades dielétricas, sendo utilizado como material isolante em cabos aéreos e submersos, isoladores, espaçadores e equipamentos usados nas construções das redes de distribuição e transmissão de energia elétrica [16].

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, em que os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, sendo 43% referente aos polietilenos. Considerando que o mercado brasileiro ganhou um novo perfil em volume e qualidade para a indústria da transformação, a produção de polietileno continua a ter uma tendência de crescimento a um ritmo cada vez superior avançando acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional [68].

De acordo com as condições de reação e dos sistemas catalíticos usados na polimerização, diversos tipos de polietileno podem ser produzidos: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PEBD), polietileno de alto peso molecular e polietileno de ultrabaixa densidade, entre outras [68]. As propriedades elétricas são pouco influenciadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, mas as propriedades mecânicas apresentam uma forte influência do peso molecular, teor de ramificações, estrutura morfológica e orientação das cadeias durante o processamento.

Dentre os tipos de polietileno, o PEBD apresenta temperaturas de fusão ( $T_m$ ) na faixa de 110 a 115 °C [68], também um grande número de ramificações por número de carbono, maior desordem e menor cristalinidade (50-60%), devido ao fato das longas ramificações não conseguirem acomodar-se bem na rede cristalina. Na sua produção são utilizadas pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C, temperaturas superiores podem ocasionar a degradação do polímero. O PEBD apresenta características importantes como flexibilidade, alta resistência química, tenacidade, alta resistência ao impacto, boa processabilidade, propriedades isolantes, entre outras [4]. As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na TABELA 5, sendo que os valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade [68][69].

A importância dos polímeros, e mais especificamente o polietileno, está relacionada às suas destacadas propriedades. No entanto, sua incompatibilidade com

aditivos, baixa temperatura de fusão, baixa estabilidade térmica e alta inflamabilidade, estão entre as desvantagens deste polímero. Por outro lado, estudos realizados por Kamweru *et al* [70], reportam a degradação natural do polietileno sob ação do sol devido à absorção da radiação UV, fator que contribui negativamente à sua aplicação em isolamento de cabos aéreos e que necessita de uma solução tecnológica urgente.

TABELA 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PEBD

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n <sub>D</sub>	D 542	1,51-1,52
Tensão no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Deformação no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

FONTE: Adaptada de COUTINHO *et al.* (2003) [68].

A adição de argilominerais às matrizes poliméricas tem sido investigada para suprir essas desvantagens. Algumas dessas propriedades, principalmente as mecânicas tem mostrado melhorias importantes em compósitos produzidos pela dispersão de HDLs no material polimérico. No entanto a utilização de HDLs na produção de nanocompósitos tem sido pouco explorada [71]. Compósitos de poliolefinas contendo HSLs são ainda mais raros.

## 1.7 SISTEMA DE PROTEÇÃO UV

Grande parte da superfície demográfica do território brasileiro está localizada entre o trópico de capricórnio e o Equador, região que recebe raios solares intensos em um ângulo de 90 ° tornando o Brasil um dos países mais ensolarados do planeta [9]. Produtos capazes de atenuar a ação das radiações solares já vem sendo utilizados pela humanidade desde a antiguidade. Na atualidade, materiais anti-solares de uso comercial ou sintéticos têm sido principalmente desenvolvidos para serem utilizados na pele como meio de proteção dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta do sol. Estes compostos

são denominados filtros solares, e é recomendada sua utilização para diminuir a quantidade de radiação ultravioleta incidente por absorção e/ou reflexão.

Para ser considerado um filtro solar, os produtos devem ser dermatologicamente inócuos e isentos de substâncias irritantes ou fotossensibilizantes, e nos quais as substâncias utilizadas como protetoras sejam estáveis e não se decomponham sob a ação das radiações ultravioleta, por tempo mínimo de duas horas [9].

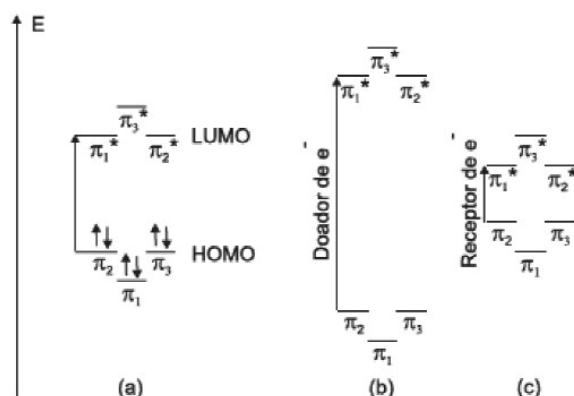
Diferentes ativos para proteção solar já foram propostos nos últimos 90 anos, muitos dos quais foram aprimorados e introduzidos no mercado e fazem parte de uma extensa e conhecida lista de substâncias com características específicas que atuam de maneira distinta sobre a radiação incidente, absorvendo e/ou refletindo-a. Dentre as substâncias que surgiram com eficácia pode ser citado o ácido p-aminobenzoico (PABA). O PABA foi sintetizado por primeira vez no ano de 1863, utilizado como um filtro solar orgânico muito popular entre 1950 e 1960, e incluído entre as vitaminas do complexo B após estudos feitos a partir de 1941. Sua utilização como filtro solar é devido ao seu potencial de filtração da radiação ultravioleta B (200-313 nm) através da conjugação eletrônica do grupamento amino orientado na posição para e os substituintes carboxila através do anel aromático [72].

Durante a absorção da luz UV ocorrem transições eletrônicas entre os níveis de energia HOMO-LUMO. A inserção de uma espécie doadora de elétrons em um anel aromático gera a possibilidade de ressonância, em outros termos a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO aumenta, pois a energia do orbital ligante diminui e, conseqüentemente do antiligante aumenta. Caso contrário é observado pela inserção de uma espécie receptora de elétrons, pois a estabilidade do sistema é reduzida ao diminuir a diferença energética entre o orbital HOMO e LUMO. O excesso de energia, que ativa a molécula protetora, pode ser dissipada na forma de calor, fluorescência, na interação com moléculas vizinhas ou devido às modificações químicas [9][73].

Gainar *et al.* [72] indicaram que, dependendo do pH em solução aquosa, o PABA, também conhecido como ácido p-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido anilina-4-carboxílico e p-carboxianilina [73], apresenta-se na forma catiônica, neutra ou aniônica (FIGURA 7). Em pH baixo (ácido), o PABA se apresenta quase totalmente como uma espécie catiônica com uma banda de absorção centrada em um comprimento de onda de 225 nm. Em valores de pH elevados, o PABA na forma aniônica, apresenta um pico de absorção em 265 nm, enquanto na forma neutra, em um pH intermédio,

absorve em 275 nm (Espécie catiônica < aniônica < neutra). O pKa do PABA é 2,38 (grupo ácido) e 4,85 (grupo amino)[74].

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA ORBITAL MOLECULAR PARA UMA MOLÉCULA DE BENZENO (a) E PELA ADIÇÃO DE UM GRUPO DOADOR (b) OU RECEPTOR (c) DE ELÉTRONS.



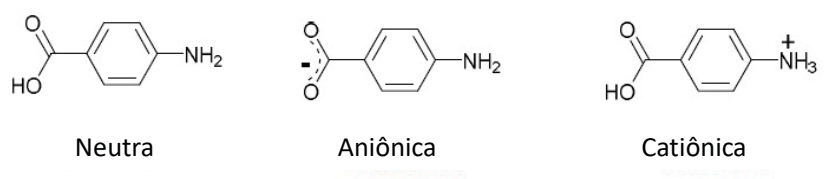
FONTE: Adaptado de FLOR *et al.* (2007) [19].

O PABA é um pó cristalino ligeiramente amarelado, com um ponto de fusão de 188,5 °C, possuindo uma solubilidade de 6,1 g/L a 30 °C em água, 125 g/L em etanol e 17 g/L em éter. O PABA é solúvel em acetato de etila, ácido acético glacial e ligeiramente solúvel em benzeno, e insolúvel em éter de petróleo.

Segundo a comissão europeia de saúde ao consumidor, o filtro de PABA pode ser utilizado em produtos cosméticos em uma concentração autorizada como máxima de 5% [73]. No entanto, na década de 70 observou-se que o PABA pode-se decompor no produto de degradação nitrosamina, conhecido pelo seu potencial carcinogênico. Devido às reações alérgicas cruzadas, somado a vários relatos de intolerância ao PABA que provaram dermatite alérgica de contato ou dermatite fotoalérgica [73], desde 1980, cada vez mais os produtos cosméticos e filtros solares vêm erradicando o PABA, e já existe uma grande quantidade de produtos “*PABA-free*”, os quais são formulações isentas de PABA [30].

A fotodegradação de filtros solares químicos tem sido reduzida pela utilização de alguma proteção ao redor da molécula reativa, pela encapsulação em microesferas, incorporação em nanopartículas ou complexação com ciclodextrinas.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DAS ESPÉCIES IÔNICAS DO PABA



FONTE: Adaptado de GAINAR *et al* (2016) [72].

Recentemente, tem sido demonstrado que a intercalação em materiais inorgânicos como hidrotalcita poderia representar uma nova estratégia para melhorar a foto estabilidade do material absorvedor [30]. Um exemplo pode ser observado no trabalho de Kaminester *et al.* [75], quem observou que a combinação dos filtros contendo TiO<sub>2</sub> e PABA, bloqueou a fotosensibilidade causada pelo PABA. Provavelmente o filtro inorgânico, por refletir a radiação, diminui os fotoprodutos que podem ser absorvidos pela pele ao impedir que o filtro orgânico se decomponha [9].

Considerando este fato, abre-se uma possibilidade de se aproveitar as propriedades de absorção da radiação UV do PABA, para serem aplicadas em outras áreas além do setor cosmetológico.

## 2.0 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

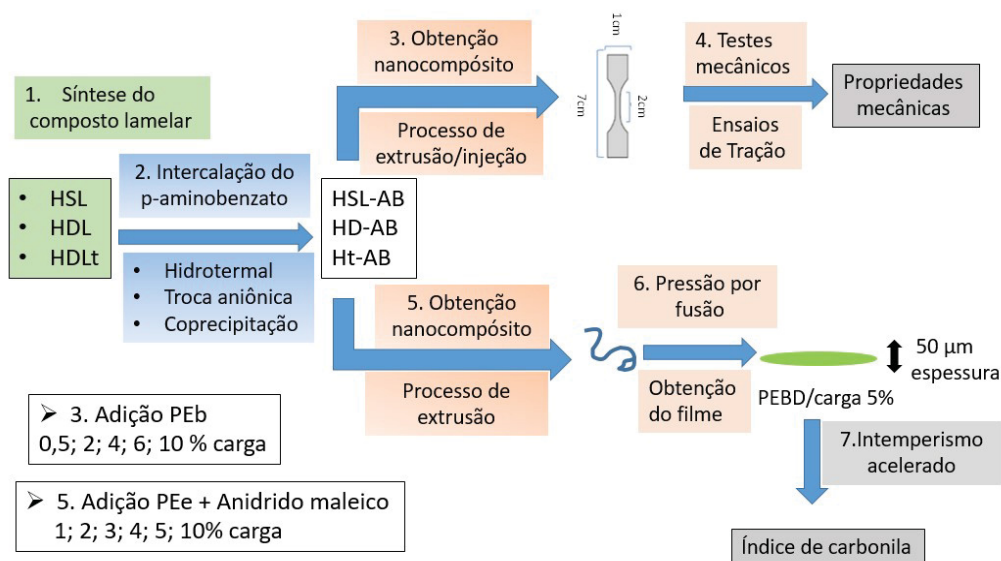
Estudar os hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares intercalados com espécies que absorvem radiação na região ultravioleta e incorporação desses materiais em matrizes poliméricas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com propriedades mecânicas melhoradas e de proteção da radiação UV.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os HDL  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ , além do HSL de cobalto(II) níquel(II) e zinco(II), determinando a possibilidade de serem intercalados com ânions com propriedades de absorção da radiação UV (ânion derivado do PABA).
- Verificar o potencial para a obtenção de nanocompósitos poliméricos através do processamento por extrusão mediante a dispersão dos compostos lamelares no polietileno de baixa densidade (PEBD) em proporções variáveis (0,5-10%), em relação à massa do polímero.
- Realizar a análise de cada um dos materiais sintetizados por meio de diferentes técnicas instrumentais que permitam caracterizar e comparar as amostras antes e após incorporação nos polímeros (difração por raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis), análise térmica (TGA/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), difração de elétrons em área selecionada (SAED), análise químicas por ICP-OES, e reologia.
- Investigar as propriedades de bloqueio da radiação UV em amostras com melhor desempenho em câmaras de intemperismo acelerado. Comparar os resultados do polímero puro e contendo os sais de sódio dos respectivos absorvedores.

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

ESQUEMA 1- REPRESENTAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA NO TRABALHO.



#### 3.1 MATERIAIS

Os seguintes materiais foram utilizados nas etapas de síntese e caracterização dos compostos lamelares e produção de nanocompósitos a base de PEBD.

Acetato de zinco 98,0% (Química moderna), ácido p-aminobenzóico 99,0% (Vetec), brometo de potássio 99,9% (Vetec Química fina), cloreto de alumínio 99,5% (Vetec Química fina), cloreto de magnésio 99,0% (Synth), cloreto de zinco 97,0% (Biotec), etanol 99,8% (Neon), gás oxigênio, gás Nitrogênio (White Martins), hidróxido de sódio P.A. 99,0% (Biotec), nitrato de alumínio 98,0% (Vetec Química fina), nitrato de cobalto 98,0% (Vetec), nitrato de magnésio 98,0% (Vetec), nitrato de níquel 97% (Biotec), nitrato de zinco 96,0% (Synth), polietileno de baixa densidade PB608 fornecido pela Braskem (Brasil) e polietileno de baixa densidade LD 600BA marca ExxonMobil® (Alemanha) (Anexo I e II), ureia (Sigma Aldrich),

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS LAMELARES

##### 3.2.1 Síntese do hidróxido duplo lamelar $\text{Zn}^{2+}\text{Al}^{3+}$

Um hidróxido duplo lamelar, contendo os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , foi inicialmente sintetizado a partir dos sais de cloreto, mantendo uma relação molar de Zn:Al de 2:1, utilizando o método de coprecipitação. Inicialmente foi preparada uma solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, em água decarbonatada (solução A). A decarbonatação ocorreu quando 500 mL de água destilada foram fervidos em um forno de micro-ondas



doméstico durante 5 min. Uma segunda solução foi preparada usando 50 mmols do  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 100 mmols do  $\text{ZnCl}_2$ , dissolvendo os sais num mesmo recipiente e sob agitação constante, sendo adicionados em pequenas frações em 200 mL da água fervida (Solução B). A solução dos sais e a base foram gotejados simultaneamente, iniciando primeiro pelo sal, num reator sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , mantendo o pH final de 8,0. A agitação permaneceu por 24 h, obtendo-se um sólido branco que foi separado por centrifugação e lavado três vezes com água milliQ. Utilizou-se uma cuba de ultrassom para uma melhor dispersão do sólido após cada centrifugação e remoção do sobrenadante. O material foi seco por 4 dias em uma estufa à vácuo a 60 °C (HD-C). Partindo dos sais  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , sem empregar atmosfera de nitrogênio, a mesma metodologia foi utilizada na obtenção do HD-N.

### 3.2.2 Síntese do hidróxido duplo lamelar trimetálico ( $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ )

Um hidróxido duplo lamelar trimetálico contendo os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foi inicialmente sintetizado a partir dos sais de nitrato, mantendo uma relação molar de (Mg+Zn:Al) de 2:1, utilizando-se o método de coprecipitação. Esta metodologia de síntese foi baseada no procedimento descrito por Wang *et al.* [52], porém no procedimento original foi utilizado o método da hidrólise da uréia em um balão de três bocas além da tentativa de intercalação do SDBS como modificador, enquanto que no presente trabalho a reação foi realizada em um béquer aberto.

Foram preparadas duas soluções. A primeira contendo 8,3 mmols do  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 mmols do  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 16,6 mmols do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 70 mL (solução A). A solução B continha 200 mL de  $\text{NaOH}$  1 mol.L<sup>-1</sup>. Ambas as soluções foram preparadas com água milliQ decarbonatada. As duas soluções foram gotejadas simultaneamente em um béquer, por um período de 4 horas, a 50 °C, sob agitação magnética constante até a mistura apresentar um pH próximo de 10,0. A dispersão foi mantida sob agitação constante por 18 h a 75 °C e o material foi separado por filtração à vácuo com lavagens sucessivas de etanol e água milliQ até apresentar um pH próximo de 7,0. O material branco foi seco em estufa à vácuo por 22 h a 90 °C, moído e caracterizado (Ht-N).

### 3.2.3 Síntese dos HSL de cobalto(II) e níquel(II)

Na síntese do HSL de cobalto foi empregado o tratamento hidrotermal na presença de uréia, como descrito por Rajamathi *et al* [76], com algumas modificações.

Em um cadinho foram acondicionados 61,84 mmols do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ; 33,3 mmol de uréia e 2 mL de água destilada. A dispersão foi misturada até a obtenção de uma pasta homogênea, a qual foi aquecida em uma mufla a 160 °C por 20 min numa velocidade de aquecimento 6 °C/min (foram necessários 24 min na obtenção do HSL de níquel(II)). O material foi retirado da mufla, esfriado à temperatura ambiente, filtrado à vácuo e lavado com etanol e água destilada (1:1). Posteriormente, o processo de secagem do material no papel filtro foi realizado em uma estufa à vácuo a 60 °C. O composto obtido de cobalto(II) (nomeado HNC<sub>o</sub>) apresentou uma coloração roxa enquanto o obtido do níquel(II) (HNNi) apresentou uma coloração verde.

#### 3.2.4 Síntese do hidroxinitrato de zinco(II)

O hidroxinitrato de zinco foi obtido por precipitação alcalina. Num recipiente foram dissolvidos 40 mmols de nitrato de zinco em 100 mL de água destilada. Adicionou-se, de forma simultânea e por gotejamento num mesmo recipiente, a solução de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) e a solução do sal, sob agitação magnética e controlando o pH. Quando o pH do meio reacional chegou próximo de 7, o gotejamento foi interrompido e a dispersão foi mantida sob agitação constante durante 24 h. O precipitado branco foi separado por centrifugação, lavado 3 vezes com água milliQ e seco por 4 dias em estufa a vácuo, a 60 °C (HNZ).

#### 3.2.5 Sínteses do HSL de hidroxiacetato de zinco(II)

Nessa síntese foi feita a adição simultânea do sal de acetato de zinco e do NaOH (adicionando primeiramente o sal), até a solução atingir um pH próximo de 7,0. Aproximadamente 80 mmols do sal de acetato de zinco foram dissolvidos em 150 mL de água destilada, e reagidos com uma solução de NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). A adição das soluções ocorreu até o pH final de 7,0, sendo que a dispersão foi mantida sob agitação por 24 h. Em seguida o precipitado foi separado por centrifugação, lavado 3 vezes com água milliQ e seco em estufa à vácuo por 5 dias a 60 °C (HAZ).

### 3.3 SÍNTESE DO SAL DO PABA

Para a obtenção do p-aminobenzoato de sódio, uma solução contendo 10 mmol do PABA foi misturada com 10,6 mL de uma solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, com o intuito de atingir um pH próximo de 7,0. A solução resultante foi aquecida a 40 °C por 12 h e após

eliminação do solvente, o sólido de coloração ligeiramente amarelado foi macerado e armazenado para sua posterior caracterização (p-aminobenzoato de sódio).

### **3.4 INTERCALAÇÃO DO ÂNION P-AMINOBENZOATO**

#### **3.4.1 Intercalação no hidróxido duplo lamelar**

O procedimento de intercalação do ânion p-aminobenzoato foi realizado através de uma reação de troca iônica. Inicialmente a uma solução aquosa de 250 mL contendo 100 mmols do p-aminobenzoato de sódio foram adicionados 29,9 mmols do HDL ZnAl. A mistura permaneceu sob agitação a 50 °C por 5 dias, o sólido foi separado por centrifugação, lavado 3 vezes com água milliQ, e seco em uma estufa à 60 °C por 3 dias, obtendo-se um sólido amarelado (HD-AB).

#### **3.4.2 Intercalação no hidróxido duplo lamelar trimetálico**

Foram preparadas duas soluções contendo os sais de nitrato de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (8,3; 25 e 16,6 mmols respectivamente) em 70 mL (solução A) e NaOH numa concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup> (solução B), ambas preparadas com água destilada e decarbonatada. As duas soluções foram gotejadas simultaneamente numa solução contendo 47 mmols do p-aminobenzoato de sódio, por um período de 4 h, a temperatura ambiente, sob agitação magnética constante até a mistura apresentar um pH próximo de 10,0. A mistura foi mantida sob agitação por 3 dias a temperatura ambiente, obtendo-se um precipitado de coloração ligeiramente amarelado que foi filtrado à vácuo e lavado com etanol e água milliQ (1:1). O material foi seco em estufa à vácuo a 90 °C durante 24 h. (Ht-AB).

#### **3.4.3 Intercalação no hidroxissal lamelar de cobalto(II) e níquel(II)**

Inicialmente, 10 mmol do PABA foram levados em um pH próximo de 7,0 pela adição de 10 mL de uma solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. Em um reator de teflon foram pesados 2,4 mmols do HNC<sub>o</sub>, os quais foram adicionados à solução com 9,4 mmols do sal p-aminobenzoato. O sistema foi fechado e aquecido à 90 °C por 22 h e a 120 °C por 3 h. O reator foi retirado da estufa, esfriado a temperatura ambiente, e o composto foi lavado 3 vezes com água milliQ, utilizando também o sistema de ultrassom para uma melhor dispersão do material, e secado na estufa à vácuo a 60 °C. O material apresentou uma coloração verde escura. (HCo-AB). A mesma metodologia foi utilizada na intercalação no HNNi, usando 13,3 mols do HSL e 40 mmols de p-aminobenzoato,

sendo a reação processada por 17 h à 70 °C e 35 min à 102 °C, obtendo-se um material de coloração verde clara (HNi-AB).

#### 3.4.4 Intercalação do ânion no HSL de Zn(II)

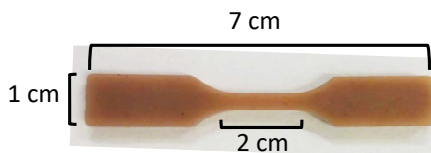
Foram dissolvidos 25 mmols do ácido p-aminobenzóico em 25 ml de uma solução de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>). Em seguida, no mesmo recipiente foram gotejados simultaneamente 20 mL de uma solução contendo 7,5 mmols de acetato de zinco, corrigindo o pH até 7,1 com a solução de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>). A mistura foi deixada sob agitação magnética a temperatura ambiente por 2 dias e o precipitado branco foi separado por centrifugação, lavado 4 vezes com água destilada, seco em uma estufa pré-aquecida à 60 °C por 3 dias e macerado (HAZ-AB). O mesmo procedimento foi empregado para intercalar o p-aminobenzoato no HNZ em um pH= 7, obtendo-se um precipitado branco (HNZ-AB).

### 3.5 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

#### 3.5.1 Preparação dos nanocompósitos poliméricos (Braskem) contendo HDL e HSL

Os nanocompósitos foram preparados em proporções de 0,5; 2; 4; 6 e 10% (m/m) pelo aquecimento da matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (PEb-Braskem) utilizando os compostos lamelares, em uma microextrusora à 130 °C, com uma pressão de 160 bar, durante 5 min. Após aquecidos, as misturas foram injetadas a uma pressão de 320 bar, com um tempo de injeção de 10 segundos. Os resultados dos ensaios mecânicos foram avaliados através de uma análise estatística usando o software Anova post teste Dunnett. As dimensões do corpo de prova estão de acordo com a norma ASTM 638 (FIGURA 8).

FIGURA 8 - MEDIDAS DO CORPO DE PROVA DO NANOCOMPÓSITOS PEb/Ht-N 10%. ESPESSURA DE 3,27 mm.



FONTE: O autor (2019).

### 3.5.2 Preparação dos nanocompósitos poliméricos (exxonmobil) contendo HDL e HSL e anidrido maleico

Inicialmente foi preparado um “*masterbatch*” de maior concentração de material a partir do qual foram realizadas diluições adicionando polietileno peletizado. O nanocompósito foi preparado usando o PEE (ExxonMobil) livre de aditivos, adicionando 10% de anidrido maleico e 10% do material lamelar. O material foi aquecido numa extrusora HAAKE MiniLab II micro compounder, com capacidade para 14 g (Instituto Leibniz- Alemanha), a 190 °C e 100 rpm. O “*masterbatch*” foi usado com 1, 2, 3, 4 e 5% de materiais lamelares, adicionando quantidades crescentes do PEE. Os nanocompósitos extrudados em forma de cordões poliméricos foram removidos da máquina de extrusão, e utilizados para produzir filmes de 50 µm de espessura com ajuda de uma prensa de fusão aquecida a 190 °C. Esses nanocompósitos foram usados nos ensaios de intemperismo acelerado.

### 3.6 INTemperismo ACELERADO

O ensaio de envelhecimento acelerado (intemperismo) foi realizado em uma câmara Weather-Ometer câmara fabricada por ATLAS Ci400 (Chicago, USA), utilizando uma lâmpada de Xenônio 4500-6500 W (resfriada por água) com irradiância automática de  $0,35 \pm 0,05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  a 340 nm, temperatura de  $63 \pm 2 \text{ °C}$ , ciclo de 102 min de luz e 18 min de luz, e aspersão, com um sistema de filtros de borosilicato interno e externo, utilizando os filmes poliméricos de 50 µm de espessura.

TABELA 6 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE EXPOSIÇÃO.

Condição	Ciclo de Luz
Irradiância automática	$0,35 \pm 0,05 \text{ W/m}^2$ a 340 nm
Temperatura Painel preto	63 $\pm$ 2 °C
Ciclo	102 min de luz, 18 min de luz + aspersão
Sistema de filtros	Interno e externo de borosilicato

### 3.7 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As medidas de raios X de pó foram realizadas em difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando-se como fonte de radiação um alvo de Cu ( $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ Å}$ ), corrente de 30 mA, tensão de 40 KV, velocidade de 2 °/min e passo de 0,02 °. As amostras em pó foram depositadas em um porta-amostra de alumínio. Os filmes poliméricos foram avaliados em um porta-amostras de alumínio com uma cavidade no

centro, e para corrigir deslocamentos das reflexões adicionou-se uma pequena quantidade de silício em pó como padrão interno.

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrofotômetro da marca Varian 660-IR, no modo de transmissão mediante o uso de pastilhas de KBr (as quais foram obtidas sob pressão de 7 toneladas), com acumulação de 32 varreduras na faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As medidas TGA e DSC nos materiais lamelares em pó foram realizados em um equipamento NETZSCH (STA 449 F3 series EP model) sob um fluxo de ar sintético a 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As análises termogravimétricas de alguns nanocompósitos poliméricos foram realizadas em um equipamento TGA Q 5000 T (Instituto Leibniz-Alemanha) sob atmosfera de nitrogênio entre 40- 900  $^{\circ}\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As medidas de microscopia eletrônica transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM 1200 EX-II (CME-UFPR), com uma tensão de 10 kV. As indexações das reflexões foram obtidas com ajuda do software Gimp. As amostras em pó foram dispersas em etanol e gotejadas sobre o porta-amostra de cobre. O porta-amostra foi refrigerado a -196  $^{\circ}\text{C}$  com  $\text{N}_2$  líquido para evitar a decomposição do material pelo feixe de elétrons.

Fazendo uso do programa GIMP, na imagem SAED do padrão de Au (medido nas mesmas condições e no mesmo dia das amostras), os diâmetros de cada anel são medidos em cm, e convertidos para raio. Uma curva analítica de  $1/d$  versus raio (dos anéis medidos) (FIGURA 9) é registrada, iniciando pelo anel de menor diâmetro ( $n=1$ ) e continuando para anéis de diâmetro maior. Esses valores são utilizados para determinar a constante da câmara; sendo  $\lambda L$  o coeficiente angular (*slope*) de um gráfico ( $1/d$ ) versus (R) que se assemelha com uma equação lineal.

De forma seguinte são determinadas as distâncias entre os spots que representam a região intermediária entre os metais da rede cristalina do material. A distância é medida traçando uma reta que atravessa o centro do espectro, passando pelo maior número de *spots*, sempre que o valor encontrado esteja dentro da curva do padrão de Au utilizada. Essa distância é dividida pelo número de spots contidos na reta -1. O valor determinado ( $r=Y$ ) é colocado na equação da reta obtida pelo SAED do padrão de ouro. O valor determinado para “d” é o “X” desejado que indica o parâmetro de rede (FIGURA 10).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos HDL e nanocompósitos após da quebra criogênica (corpos imersos em  $\text{N}_2$  líquido durante

5 min), e medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um microscópio Tescan VEGA3 LMU, com uma tensão de 10 kV.

Nas medidas de ICP-EOS, foi utilizado um equipamento marca Thermo Scientific spectrometer model ICPA 6500, software iTeva Analyst versão 1.2.0.30. Radiofrequência de 40 MHz, potência de radiofrequência de 1150 W, vazão auxiliar de gás de 1,0 L.min<sup>-1</sup>, vazão do gás de plasma de 12,0 L.min<sup>-1</sup> e vazão do gás do nebulizador de 0,7 L.min<sup>-1</sup>.

FIGURA 9 -. DETERMINAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS BANDAS NO ESPECTRO SAED DO PADRÃO DE Au.



$$Y = mX + b$$

$$R = L\lambda \left( \frac{1}{d} \right) + b$$

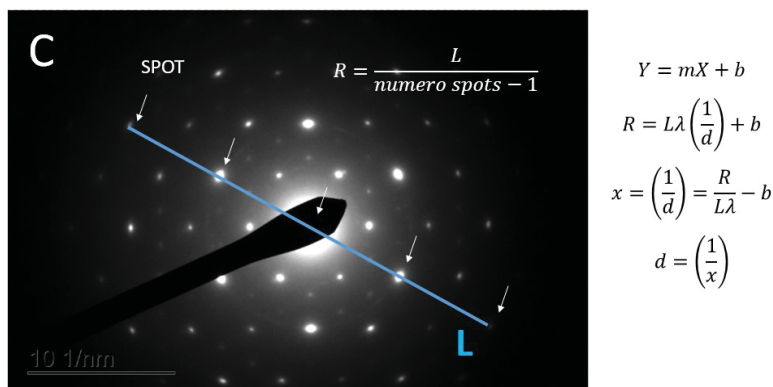
FONTE :O autor (2019).

TABELA 7 - DADOS ESTRUTURAIS DO PADRÃO DE Au

DADOS ESTRUTURAIS Au		
n	(hkl)	1/d (Å)
1	111	0.42463
2	200	0.49044
3	220	0.69348
4	311	0.81301
5	222	0.84962
6	400	0.98039
7	331	106.838

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 10 - DETERMINAÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE SPOTS EM UM HDL.



FONTE :O autor (2019).

Os espectros eletrônicos de UV-Vis das amostras em pó foram registrados por refletância difusa (DRUV-Vis) a temperatura ambiente, na região entre 200 a 800 nm em um espectrômetro Hewlett Packard-8452A-Diode, acondicionando as amostras em um porta-amostras de teflon.

Os estudos de reologia foram realizados com ajuda de um reômetro ARES Rheometer da Rheometrics Scientific, USA com geometria de placas paralelas (Instituto Leibniz-Alemanha). Controlando a temperatura da amostra em uma câmara fechada sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram prensadas e moldadas com 1,5 mm de espessura e 25 mm de diâmetro. Os transdutores de torque variaram de 0,02-2000 g.cm. O experimento de cisalhamento oscilatório dinâmico ocorreu a 190 °C com varredura de frequência de 0,063-100 rad/s, mantendo uma amplitude de 10%.

Os ensaios mecânicos de tração usando o PEb foram realizados em um equipamento Instron 5567, com uma célula de carga de 1 kN. A distância entre as garras do sistema foi configurada para 2 cm, enquanto que a velocidade do ensaio foi de 10 mm.min<sup>-1</sup>. As propriedades mecânicas determinadas foram o módulo de Young, a tensão máxima de ruptura e a deformação, sendo utilizados 10 corpos de prova de cada composição [7].



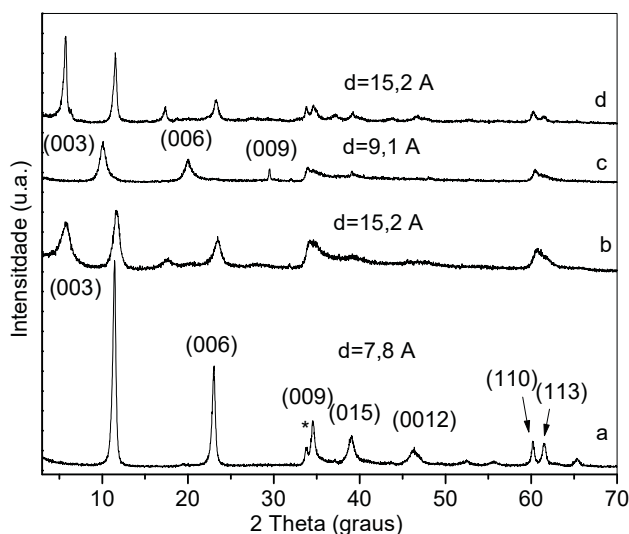
## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

#### 4.1.1 Caracterização do material lamelar

Os difratogramas de raios X das amostras HD-C e o HD-N (FIGURA 11) mostram um perfil típico de HDL caracterizado por picos intensos e estreitos, o que demonstra alta cristalinidade.

FIGURA 11 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS HD-CI (a), HD-AB A PARTIR DO HD-C (b), HD-N (c) E HD-N-AB A PARTIR DO HD-N (d).



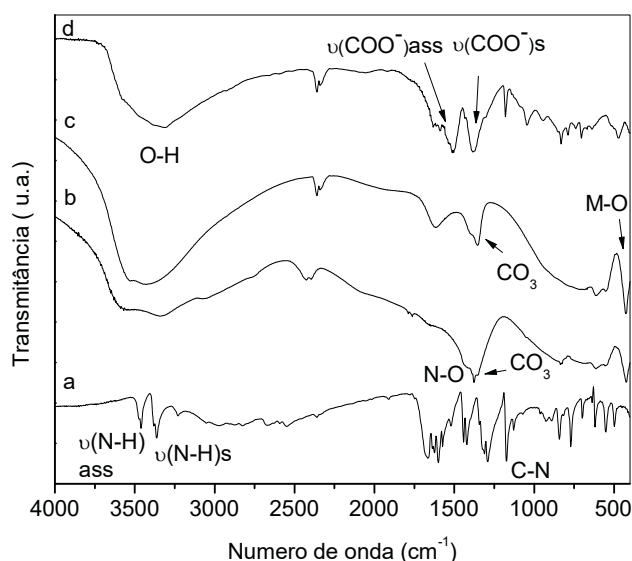
FONTE: O autor (2019).

Os HDL ZnAl precursores exibem picos intensos devido à reflexão indexada de acordo com uma célula hexagonal com presença de reflexões basais (003), (006) e (009) [52]. A distância basal dos HD-C e HD-N, calculada a partir da lei de Bragg com o plano  $d_{(009)}$ , foi de 7,8 e 9,1 Å, respectivamente (FIGURA 11-a,c). Observa-se uma pequena impureza correspondente ao  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  em um pico em 33,7 ° (de 2 $\theta$ ) (FIGURA 11-a). Independentemente do HDL ZnAl utilizado como precursor, depois da troca iônica dos íons cloreto ou nitrato, foi observado um mesmo valor na distância basal para HD-AB (15,2 Å), esse aumento foi atribuído à substituição dos íons originais pelo íon p-aminobenzoato como observado no difratograma de raios X do HD-AB (FIGURA 11-b,d). Devido à coincidência dos picos de difração (006) do composto HD-AB e dos picos de difração (003) do composto HD-C, é provável que o difratograma de raios X constante na (FIGURA 11-b, seja uma mistura física desses dois compostos, razão pela

qual continuou-se trabalhando somente com o composto mostrado na FIGURA 11-d. Considerando a espessura da lamela (4,8 Å) [22], subtraindo-se esse valor de 15,2 Å, o valor resultante é de 10,4 Å. Sendo que a comprimento do ânion p-aminobenzoato ao longo do eixo de intercalação apresenta uma distância máxima de 6,2 Å, esse deslocamento indica o sucesso da reação de intercalação do ânion provavelmente na forma interdigitada, em um ordenamento do tipo bicamada [77], promovida pelas interações  $\pi$ - $\pi$  do anel aromático.

O espectro de FTIR referente ao PABA (FIGURA 12-a) apresenta duas bandas localizadas em 3496 e 3372  $\text{cm}^{-1}$ , sendo características dos modos de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação N-H presente em aminas primárias. A banda de deformação angular simétrica no plano do grupamento  $\text{NH}_2$  é observada entre 1550 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  e a banda de estiramento do C-O do ácido carboxílico, em 1230  $\text{cm}^{-1}$ .

FIGURA 12 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HD-N (b), HD-C (c) E HD-AB (d).



FONTE: O autor (2019).

Nos espectros FTIR do HDL ZnAl (HD-C, HD-N, FIGURA 12b,c) observa-se uma banda entre 3576 e 3233  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento dos grupamentos hidroxila presente na estrutura lamelar e/ou devido às moléculas de água na região de van der Waals [26]. Entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar as bandas atribuídas às vibrações M-O e O-M-O da lamela, onde M pode ser o metal Zn e/ou Al [21]. A diferença no perfil espectral entre os compostos HD-C e HD-N é observado na região de 1800 a

1200  $\text{cm}^{-1}$ , pois no espectro de FTIR do HD-N é observada a banda referente ao estiramento assimétrico da ligação N-O em 1381  $\text{cm}^{-1}$ , com um desdobramento em 1357  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à contaminação com o íon carbonato. A banda de carbonato observada no HD-C, pode ser proveniente da absorção do  $\text{CO}_2$  atmosférico [78] (FIGURA 12-b).

O espectro de FTIR do HD-AB apresenta uma banda em 3356  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento O-H, essa banda se sobrepõe com as bandas de tensão do N-H. Observa-se também uma banda em 1608  $\text{cm}^{-1}$ , característica da deformação axial do grupamento C=O devida ao sal do PABA e a banda referente ao C=C presente no anel aromático é encontrada entre 1423 e 1532  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1190  $\text{cm}^{-1}$  é observada uma banda atribuída à ligação N-C do anel aromático. A presença dessas bandas indica que o ânion p-aminobenzoato está presente na amostra do HDL [9][30]. Estiramentos da ligação C-O do íon carbonato foram detectados em 1346  $\text{cm}^{-1}$ , segundo Roto *et al.* a impureza poderia ser inserida durante a troca iônica, devido à reação entre o  $\text{CO}_2$  atmosférico e a mistura de  $\text{ZnCl}_2$  e/ou  $\text{AlCl}_3$  usada para produzir o HDL ZnAl [79].

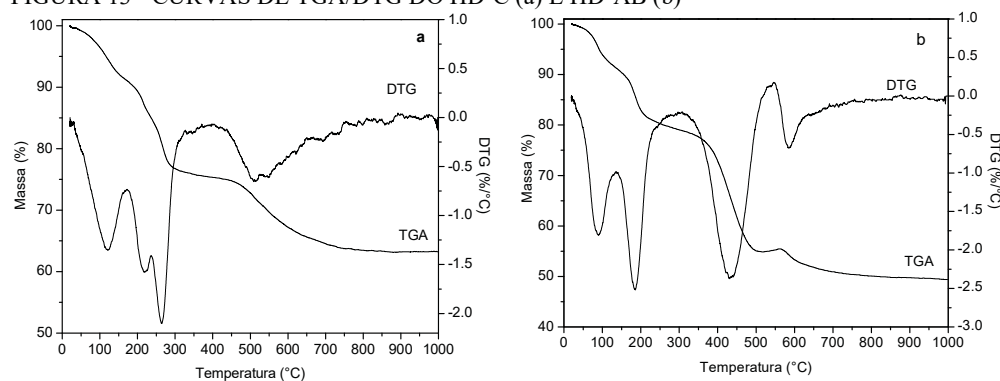
O perfil de decomposição térmico do HD-C (FIGURA 13a) apresenta três eventos térmicos, sendo que o primeiro é decorrente da perda de moléculas de água tanto fisissorvidas quanto intercaladas (perda de massa de 8,9%). O segundo evento ocorre entre 171-384 °C (perda de massa de 15,53%) está associado à desidroxilação do material. O terceiro evento é atribuído à formação do  $\text{ZnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (perda de massa de 36,76%). Considerando a fase anidra a 171 °C, a massa residual de 63,24% (69,43% em base seca) é próxima do valor esperado de 72,5%. O erro 2,3% foi atribuído à presença do íon carbonato, como evidenciado por FTIR (FIGURA 12). A composição do HD-C seria  $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{Cl})_{0,33}$ .

O HD-N (FIGURA 14) também apresentou três eventos de perda de massa entre 23-187 °C (perda de massa 11,93%), 187-273 °C (perda de massa 13,27%) e finalmente uma perda de massa de 45,67% na maior temperatura. O perfil de decomposição foi previsto para a fórmula  $\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33}$ . O desvio de 7,9% foi atribuído a dificuldade na obtenção da temperatura onde encontrasse a fase anidra do material.

A curva de TGA do HD-AB (FIGURA 13b) apresentou um primeiro evento entre 22-138 °C com 8,8% de perda de massa referentes às moléculas de água fisissorvidas e intercaladas. Entre 135 e 292 °C é observado um evento com um máximo em 184 °C, atribuído à desidroxilação do material lamelar (perda de massa de 20,9%). O terceiro evento com um máximo a 435 °C refere-se à oxidação do material orgânico intercalado

(perda de massa do 44,8%) e o último evento registrado com um máximo em 583 °C é devido à formação dos óxidos dos metais (perda de massa de 50,24%). A composição do HD-AB seria  $\text{Zn}_{0.63}\text{Al}_{0.37}(\text{OH})_2(\text{PABA})_{0.37}$ . A massa residual de 54,2% em base seca e valor esperado de 53,8% (desvio de 0,61%).

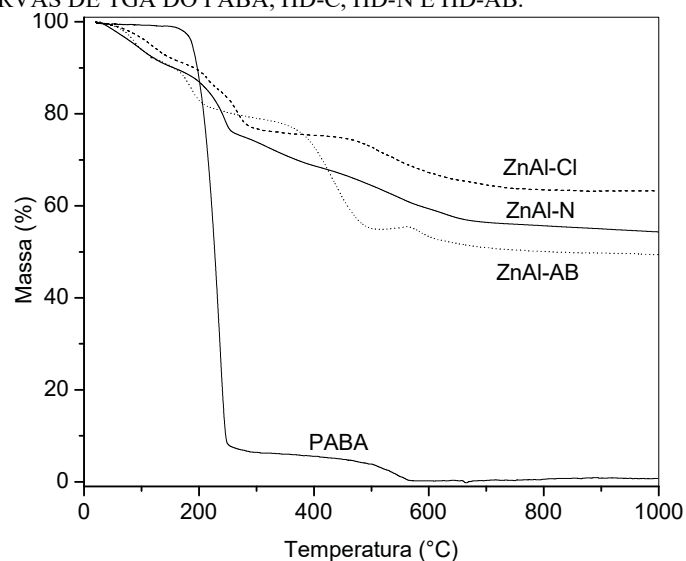
FIGURA 13 - CURVAS DE TGA/DTG DO HD-C (a) E HD-AB (b)



FONTE: O autor (2019).

A curva de TGA do PABA evidencia que há um estágio principal de perda de massa, que ocorre entre 126 e 274 °C e se refere à queima do material orgânico (FIGURA 14). Segundo como descrito por Wang *et al.* [52], os processos industriais no tratamento de polímeros utilizam temperaturas próximas de 180 °C, indicando que a utilização direta do PABA não seria adequada devido a sua baixa estabilidade nessa temperatura.

FIGURA 14 - CURVAS DE TGA DO PABA, HD-C, HD-N E HD-AB.



FONTE: O autor (2019).

Quando são comparadas as curvas de TGA do HDL intercalado e não intercalado com o p-aminobenzoato, ambos apresentam semelhanças na fase inicial e se diferenciam depois dos 363 °C, devido à presença da espécie orgânica, como indicado pela maior perda de massa no HD-AB em comparação ao HD-C e HD--N. Isto sugere que o p-aminobenzoato melhora sua estabilidade térmica quando intercalado na estrutura lamelar, pois a decomposição só seria iniciada após da desidroxilação do HDL.

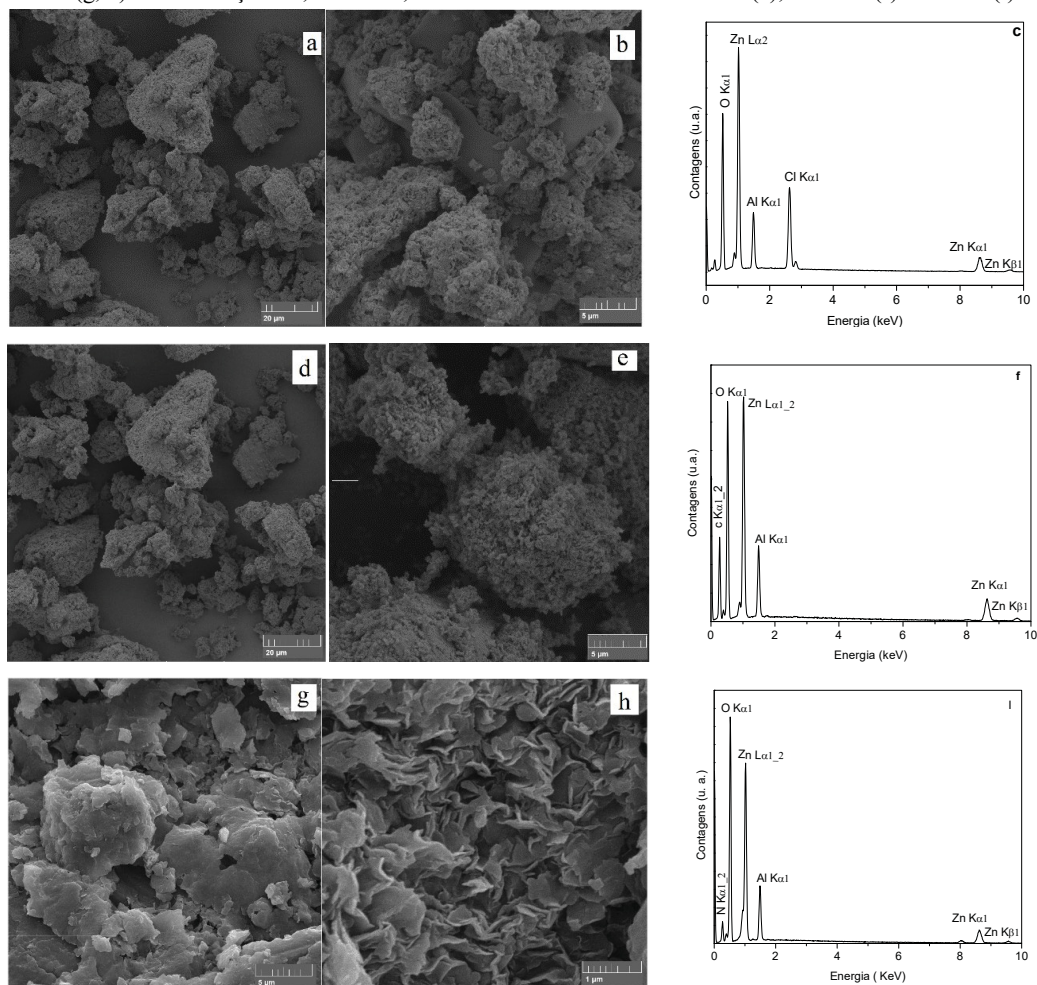
Pela caracterização morfológica dos HDL realizada por MEV, juntamente com a análise de EDS foi possível identificar diferenças qualitativas entre as amostras. Os HD-C e HD-AB (FIGURA 15) apresentam agregação de partículas nanométricas em um formato similar enquanto que o composto HD-N mostrou uma morfologia em forma de plaquetas empilhadas.

Os espectros de EDS indicam presença dos elementos Al, Zn e O para todos os HDL, que estaria de acordo com a fórmula proposta. Além desses elementos, os espectros de EDS do HD-C e HD-N mostram a presença do cloreto e nitrogênio respectivamente, sendo que o cloreto não é observado no HD-AB, indicando que a reação de troca iônica foi efetiva, razão pela qual o pico do carbono está presente no espectro. Embora qualitativos esses resultados são condizentes com as fórmulas obtidas por TGA.

Como observado nas imagens obtidas por MET (FIGURA 16 17-C,D), os HDL apresentam partículas nanométricas em forma de placas.

Nos espectros de SAED (FIGURA 16-A,C), os HDL ZnAl mostrou uma projeção do arranjo hexagonal típico de HDL. Como observado pelo SAED, após a reação de troca iônica, o HDL mantém um ordenamento cristalino similar ao precursor (FIGURA 16-A). Os parâmetros de rede determinados para essas estruturas, utilizando como padrão primário o ouro, foram de  $a=b \cong 3,06 \text{ \AA}$ . Esse parâmetro de rede pode ser correlacionado com o pico  $d_{(110)}$  do difratograma de raios X, sendo que o valor encontrado para esse pico foi de  $a=2d_{(110)}=3,07 \text{ \AA}$ , próximo do valor determinado pelo SAED. Estes materiais apresentam um ordenamento uniforme dos átomos na lamela em um padrão de favo de mel, do tipo  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$  típico para HDL de estrutura hexagonal com  $M^{2+}:M^{3+}=2:1$  [80][81], sendo a supercélula indicada na FIGURA 16-C,E.

FIGURA 15 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DOS COMPOSTOS HD-C (a, b); HD-AB (d, e) E HD-N (g, h). AMPLIAÇÃO 2,5 kx E 10,0 kx. ESPECTRO EDS DO HD-C (c); HD-AB (f) E HD-N (i).



FONTE: O autor (2019).

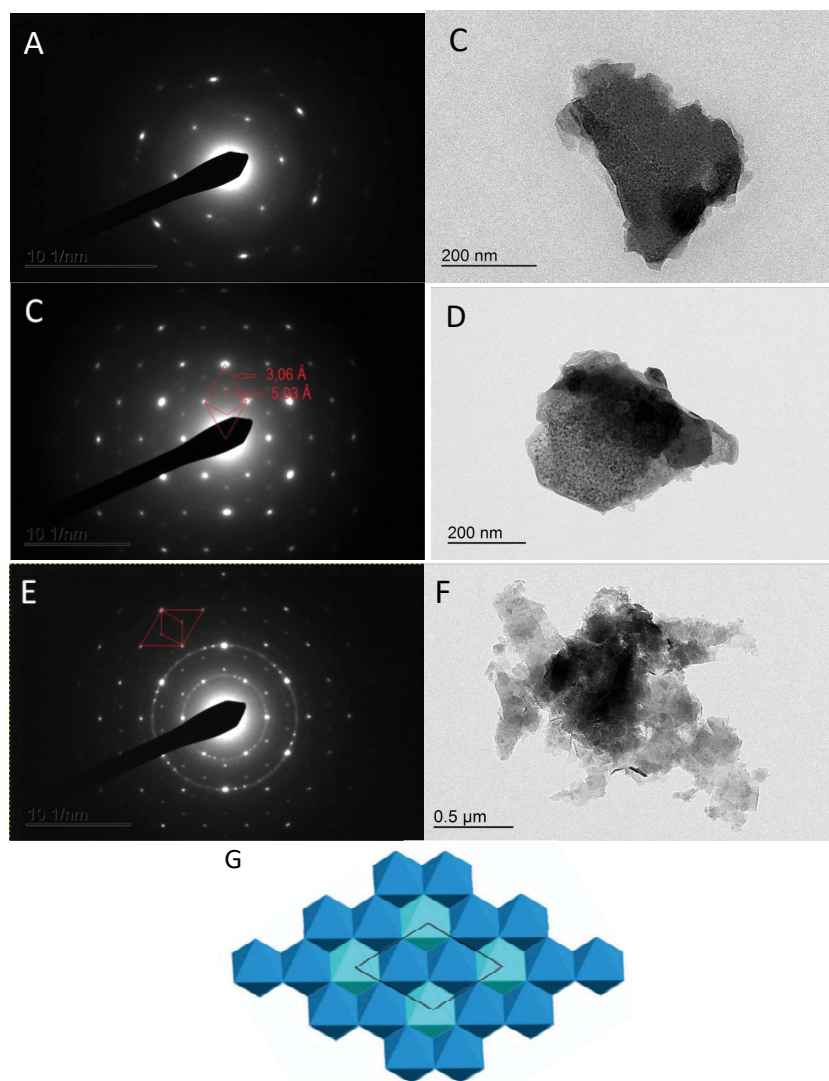
A FIGURA 17 mostra os espectros por DRUV-Vis referentes aos compostos p-aminobenzoato e os HD-C, HD-N e HD-AB. O PABA é uma molécula orgânica com máximos de absorção UV localizados entre 222 e 338 nm devido a transições eletrônicas do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  e  $n\text{-}\pi^*$  causadas pelos grupos cromóforos presentes na sua estrutura [72], enquanto que seu sal p-aminobenzoato de sódio absorve entre 200 e 317 nm com máximos de absorção em 229 e 298 nm.

Quando observado o espectro DRUV-Vis do composto HD-C é possível observar bandas com maior absorção localizadas em 233, 349 e 416 nm, abrangendo as regiões UVC, UVB e UVA e um alargamento na região do visível. O HD-N apresentou máximos de absorção em 229 e 296 nm. Enquanto o HD-AB apresentou dois máximos de absorção em 227 e 279 nm, que correspondem às regiões UVC e UVB



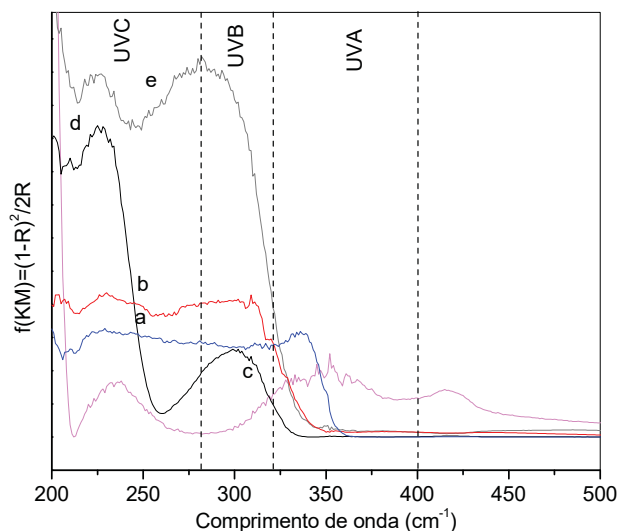
respectivamente, o HD-AB apresentou um alargamento na região UVA e na região do visível. Como observado, após a intercalação do ânion orgânico, o material apresentou uma larga região de absorção UV. Para avaliar se o HDL poderia ou não melhorar também a proteção UV, foi necessário analisar o seu comportamento quando presente no polímero. Com esse objetivo, foram preparados nanocompósitos poliméricos através do método de extrusão-injeção, utilizando o HDL e o PEBD.

FIGURA 16 - ESPECTRO DE SAED (A) E IMAGENS OBTIDAS POR MET (B) PARA O HD-C, ESPECTRO DE SAED (C) IMAGENS POR MET (D) PARA O HD-AB E ESPECTRO DE SAED (E) E IMAGENS POR MET (F) PARA O HD-N. ORDENAMENTO  $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$  PARA UM HDL COM  $M^{2+}:M^{3+} = 2:1$  (G).



FONTE: O autor (2019) e CHRISTY, A. G.(2012) [81].

FIGURA 17 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINO BENZÓICO (a), P-AMINO BENZOATO DE SÓDIO (b), HD-C (c), HD-N (d) E HD-AB (e).

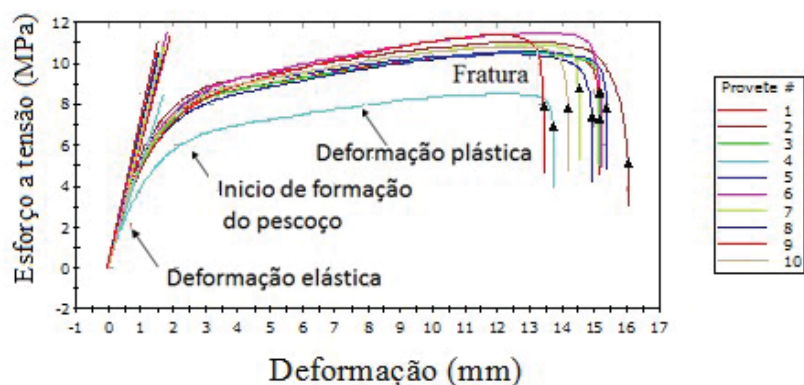


FONTE: O autor (2019).

#### 4.1.2 Análise dos nanocompósitos de HDL ZnAl e Polietileno Braskem.

As propriedades mecânicas são determinadas através de curvas típicas de tensão *versus* deformação fornecidas pelo equipamento, para o PEb que apresenta o perfil de um polímero termoplástico (FIGURA 18), sendo que depois da deformação elástica ocorre a deformação plástica ocasionada pela tensão aplicada que gera o alongamento do pescoço do corpo de prova até a fratura do mesmo (FIGURA 18).

FIGURA 18 - CURVA DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA O PEb.



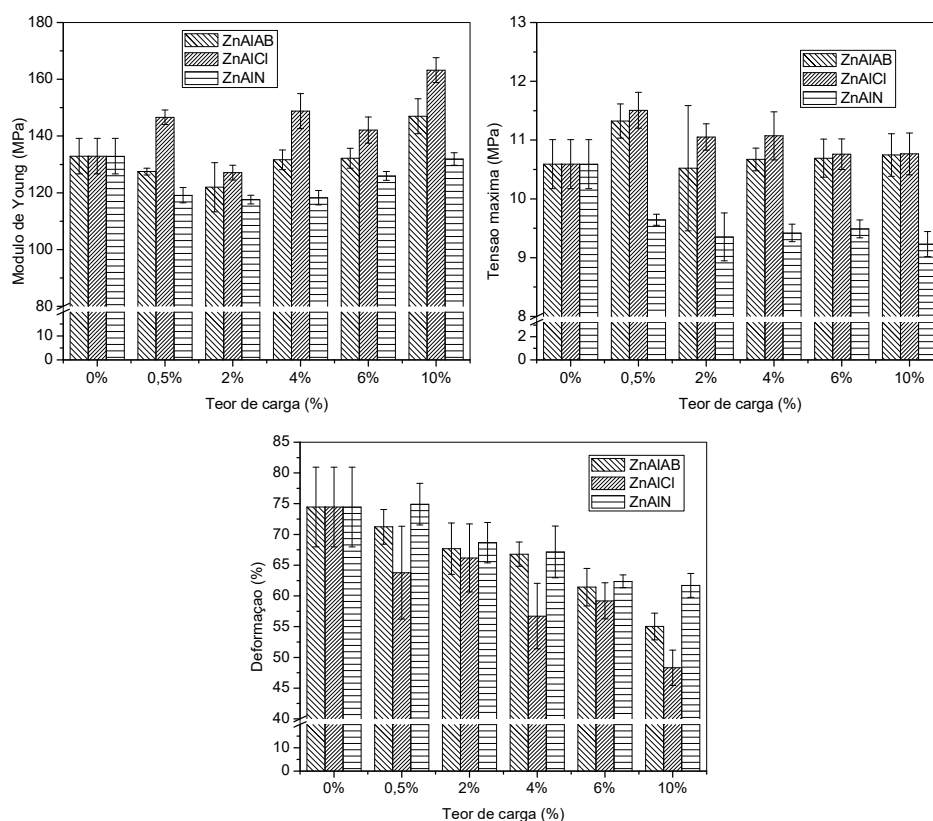
FONTE: O autor (2019).



Uma vez que a tensão aplicada não é mais proporcional ao alongamento, o material não volta ao seu estado inicial devido às deformações plásticas do polímero. Quando as cadeias poliméricas do material são altamente orientadas, há um contínuo alongamento até ocorrer o rompimento, caracterizado pela tensão de ruptura.

As propriedades mecânicas medidas para os nanocompósitos PEb/HD-AB e PEb/HD-C com cargas entre 0,5-10% são apresentados na FIGURA 19 e TABELA 8. O módulo de Young do PEb/HD-AB com carga entre 0,5-2,0% foi inferior ao valor obtido para o PEb, mas aumentou 10,5% quando utilizado 10% de carga do HD-AB, indicando que esse nanocompósito seria mais rígido do que o polímero puro. Para o PEb/HD-C houve um acréscimo no módulo para as cargas utilizadas, sendo que ao utilizar 10% de carga o módulo apresentou um valor de 163,20 MPa, enquanto esse valor é de 139,2 MPa no polímero puro. Utilizando o HD-N como carga o nanocompósito mostrou um decréscimo do módulo em relação ao PEb puro, sendo que uma carga de 10% não foi diferente segundo a análise estatística ( $P>0,05$ ).

FIGURA 19 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS PEb/HD-AB, PEb/HD-N E PEb/HD-C, VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA.



FONTE: O autor (2019).

A tensão máxima (tensão de ruptura) do PEb/HD-AB com 0,5% de carga aumentou cerca de 7% em relação ao PEb. Os nanocompósitos contendo cargas do HD-AB entre 2,0-10,0% não mostraram diferença com o PEb ( $P > 0,05$ ). No PEb/HD-C foi observado um aumento na tensão máxima para as amostras com 0,5; 2 e 4% de carga, e quando foram usadas as cargas de 6 e 10%, o módulo teve valor próximo ao PEb. PEb/HD-N teve uma pequena diminuição do módulo para cada proporção usada, em relação ao PEb puro.

O parâmetro está relacionado com a resistência do polímero, sendo que se a matriz e carga não apresentam uma boa interação, os valores de resistência do nanocompósito são menores, o que pode ser decorrente da presença de aglomerados da carga na matriz polimérica, dificultando a interação com a carga. O módulo do HD-AB e HD-C para 0,5% de carga foi superior ao PEb, indicando uma melhor afinidade com a matriz, permitindo uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e aumentando a resistência do material. Por outro lado, os módulos de deformação mostraram uma tendência em diminuir para elevados teores de carga. Quando utilizada uma carga lamelar de 10,0% no nanocompósito, o módulo de deformação diminuiu 26%, 35% e 17% para o PEb/HD-AB, PEb/HD-C e PEb/HD-N respectivamente, comparado com o PEb puro.

TABELA 8 - PROPRIEDADES MECÂNICAS MEDIDAS PARA O PEb E NANOCOMPÓSITOS PEb/HDL

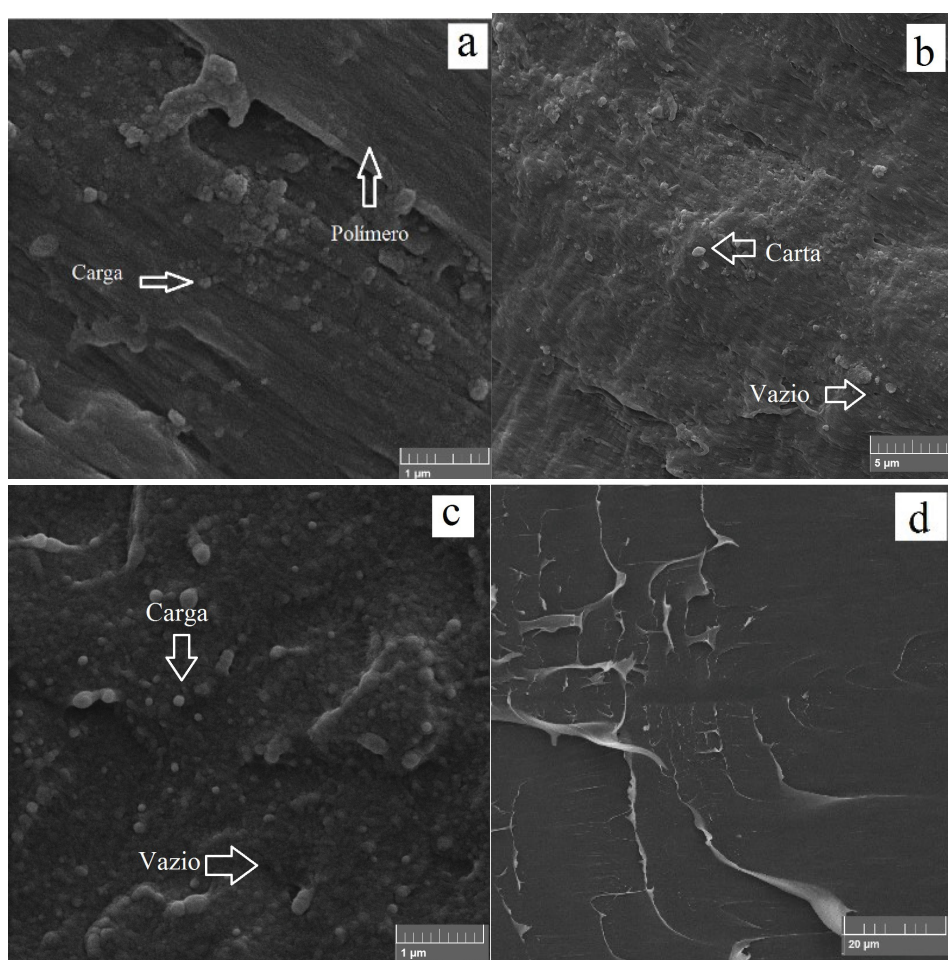
Carga (%)	Tensão máxima (MPa)			Deformação (%)			Módulo de Young (MPa)		
	HDl -AB	HD-C	HD-N	HD-AB	HD-C	HD-N	HD-AB	HD-C	HD-N
0	10,64 ± 0,39	10,64 ± 0,39	10,64 ± 0,39	74,45 ± 0,48	74,45 ± 0,48	74,45 ± 0,48	132,90 ± 4,87	132,90 ± 4,87	132,90 ± 4,87
0,5	11,32 ± 0,29 ***	11,51 ± 0,30 ***	9,64 ± 0,9 ***	71,24 ± 2,81	63,78 ± 7,55 ***	74,92 ± 3,38	127,49 ± 1,19 *	146,59 ± 2,56 ***	119,15 ± 2,69 ***
2,0	10,84 ± 0,50	11,05 ± 0,22 *	9,35 ± 0,41 ***	67,68 ± 4,17 ***	66,17 ± 5,53 ***	68,66 ± 3,28 ***	124,56 ± 2,86 ***	127,13 ± 2,60 *	117,63 ± 1,52 ***
4,0	10,67 ± 0,19	11,07 ± 0,41 *	9,42 ± 0,15 ***	66,79 ± 1,97 ***	56,72 ± 5,33 ***	67,15 ± 4,20 ***	131,62 ± 3,46	148,78 ± 6,14 ***	118,29 ± 2,53 ***
6,0	10,69 ± 0,32	10,76 ± 0,26	9,49 ± 0,15 ***	61,42 ± 3,01 ***	59,19 ± 2,93 ***	62,38 ± 1,04 ***	132,18 ± 3,47	142,12 ± 4,61 ***	125,93 ± 1,55 **
10	10,75 ± 0,36	10,77 ± 0,36	9,23 ± 0,22 ***	55,03 ± 2,17 ***	48,31 ± 2,88 ***	61,72 ± 1,94 ***	146,97 ± 6,18 ***	163,20 ± 4,38 ***	131,92 ± 2,19

FONTE: O autor (2019)

\*\*\*=P< 0,001; \*\*= P<0,01; \*= P<0,05. Amostra significativa diferente, ANOV teste Dunnett

Na FIGURA 20 são apresentadas as imagens de MEV das fraturas criogênicas dos nanocompósitos preparados utilizando 4% das cargas do HD-N, HD-C e HD-AB, e como matriz o polietileno de baixa densidade marca Braskem. O ponto de quebra criogênica é importante pois permite analisar as zonas precursoras de fratura em polímeros semicristalinos devido à deformações plásticas do material. As imagens são apresentadas em ampliações maiores para um melhor detalhe da dispersão da carga na matriz polimérica.

FIGURA 20 - IMAGENS DE MEV DO PEb/HD-AB 4% (a), PEb/HD-C 4% (b) PEb/HD-N 4% (c) E PEb (d). AMPLIAÇÃO DE 10 kx



FONTE: O autor (2019).

O PEb apresenta uma fratura relativamente lisa (FIGURA 20 21-d) e a presença da carga modifica a morfologia da fratura (material deslocado), isto ocorre devido a uma interface coesa entre a matriz polimérica e a fase dispersa. Na superfície dos nanocompósitos de PEb são evidenciadas partículas que parecem ter sido incrustadas na

matriz polimérica e são decorrentes da possível segregação da carga, que uma vez arrancada deixa um vazio.

Devido à segregação de algumas partículas com um alto teor do material lamelar, os pontos onde são encontrados esses aglomerados geram zonas de depressão no polímero, que correspondem aos pontos onde o material pode se romper durante o cisalhamento ou por fissuras. A dispersão das cargas foi melhor no nanocompósito PEb/HD-N 4% pois o material apresentou fases relativamente mais homogêneas em escala micrométrica. O PEb/HD-C apresenta aglomerados maiores em relação aos outros HDL ZnAl introduzidos na matriz polimérica. De modo geral todos os materiais apresentaram partículas de HDL em todas as partes do polímero as quais foram incorporadas na matriz do PEb com uma distribuição relativamente homogênea.

#### **4.1.3 Análise dos nanocompósitos de HDL ZnAl, polietileno Exxonmobil e anidrido maleico (MSA).**

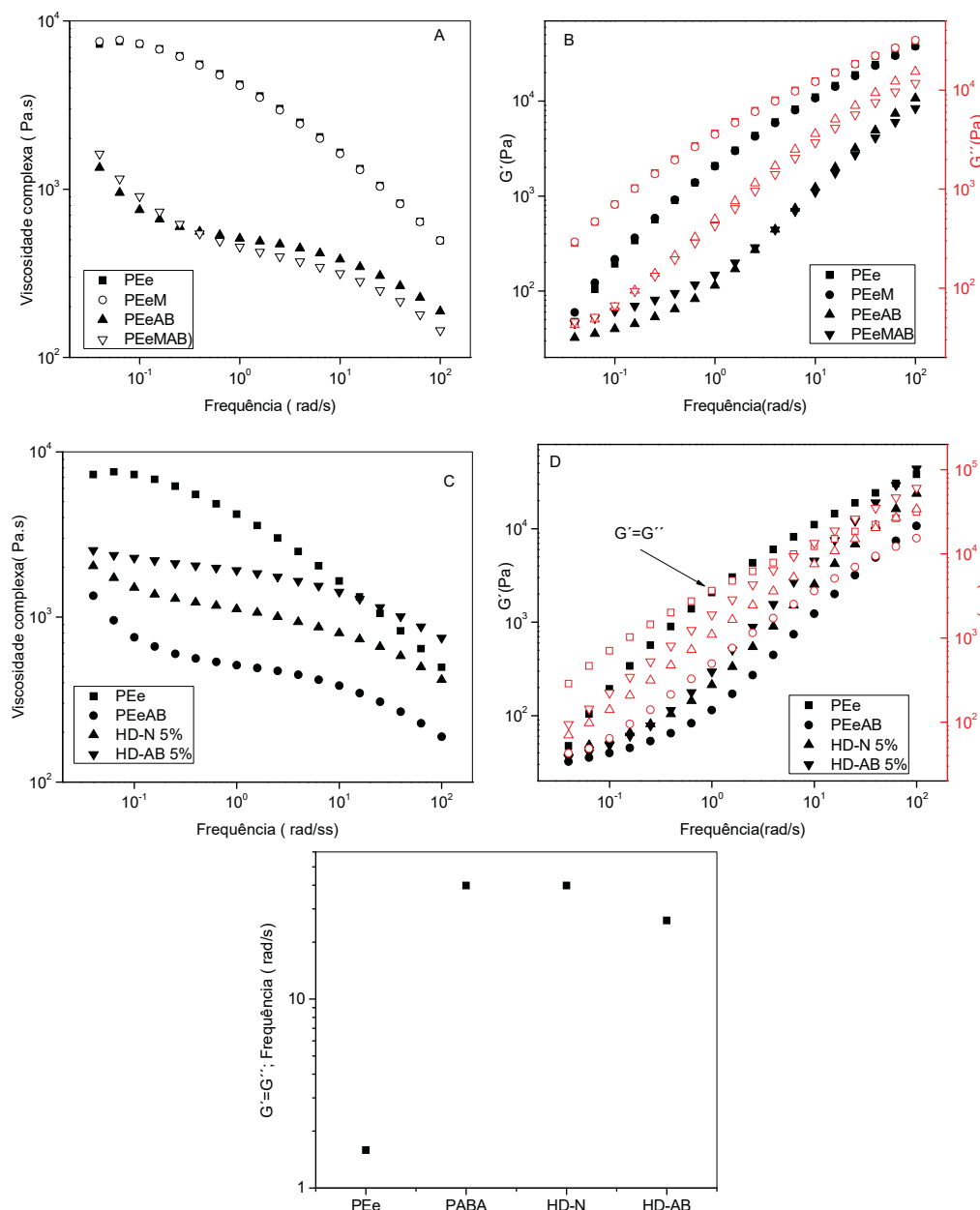
O comportamento reológico dos nanocompósitos foi avaliado a partir da resposta observada da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e dos módulos de elasticidade ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência, que estão diretamente relacionados com a estrutura do material e formação de redes transientes e/ou permanentes. Estas propriedades são importantes no processamento de plásticos na indústria, pois são parâmetros que proveem informações valiosas a respeito da microestrutura do material polimérico [16][82][83].

Na FIGURA 21 compara-se o comportamento reológico do polietileno puro e do nanocompósito contendo o PABA para uma amostra com e sem presença do compatibilizante (PEeAB e PEEeMAB, respectivamente). É possível observar que a utilização do MSA não causou alteração no comportamento do polietileno pois as curvas se sobrepõem (FIGURA 21A). O nanocompósito com PABA mostrou algumas pequenas diferenças nas curvas, indicando um efeito no material analisado devido a utilização do MSA. Embora as curvas do PEEeAB e PEEeMAB sigam uma mesma tendência, diminuindo a viscosidade complexa com o aumento da frequência, elas se diferenciam do comportamento mostrado pelo PEEe.

O PEEe apresenta um platô no início da curva enquanto que os nanocompósitos exibem uma inclinação diferente, cujo efeito pode ser atribuído a formação de redes permanentes no material que não estão presentes no polímero, indicando a interação do material com a matriz polimérica. Estas interações podem ser de tipo químicas de alta

energia, devido à formação de pontos de reticulação que indicam zonas com uma preferência das cadeias poliméricas pela carga (interações carga-polímero).

FIGURA 21 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) (A), MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA (B) DO PEe, PEe-M. VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) (C), MÓDULO ELÁSTICO ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) (D) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, E FREQUÊNCIA DO PONTO ONDE  $G' = G''$  (E) PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO PABA, HD-N 5% E HD-AB 5%.



FONTE: O autor (2019).

Os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  são menores nos nanocompósitos que no PEe, indicando que o material foi disperso na matriz [13][68]. Para o PEe os coeficientes angulares nas curvas dos módulos  $G''$  e  $G'$  são aproximadamente 1 e 2, respectivamente, e em baixas frequências as curvas geradas para os nanocompósitos PEeAB e PEeAB mostraram de forma qualitativa a redução do coeficiente angular em relação ao PEe. Tal fato sugere a provável formação de redes permanentes devido à interação da carga e o polímero, e esta interação geraria outras interações na matriz causada por interações hidrófobas.

Na FIGURA 21-C,D são comparadas as curvas obtidas pela análise reológica dos nanocompósitos contendo PEe e os HD-N e HD-AB em uma proporção de 5%. Os nanocompósitos apresentam um comportamento pseudoplástico com o decréscimo da viscosidade conforme a frequência aumenta (FIGURA 21-C) [82][84]. Entretanto, estas misturas apresentam um comportamento não linear em relação ao polímero puro. A curva da viscosidade complexa do PEe (FIGURA 21-C) apresenta uma queda em frequências menores do que os nanocompósitos mencionados anteriormente, indicando que as moléculas presentes nos materiais nanocompósitos precisariam de uma maior frequência para se organizar na direção do fluxo da tensão aplicada. Isso ocorre, pois em materiais pseudoplásticos, quanto maior for a tensão de cisalhamento, maior será a tendência das moléculas a se orientar na direção da força aplicada, e quanto maior a força maior seria a ordenação e menor a viscosidade.

Na janela de frequências analisada, a viscosidade do PEeM/HD-N e PEeM/HD-AB são menores do que o PEe, isto pode ser decorrente da presença da carga no material, resultando em um sistema mais emaranhado e que seria menos perturbado pelo cisalhamento. Em outras palavras este fato ratificaria a formação das redes permanentes com um ordenamento específico que seria mais forte que a interação gerada pelo polímero puro com ele mesmo, e devido às interações carga-polímero, tensões maiores são necessárias para que ocorra a organização na direção do fluxo. A perda do platô na curva da viscosidade é mais evidente para o PEeAB, sugerindo que tanto presença do HDL como o do PABA contribuem à formação da rede permanente, mas o efeito do PABA é maior (FIGURA 21-C).

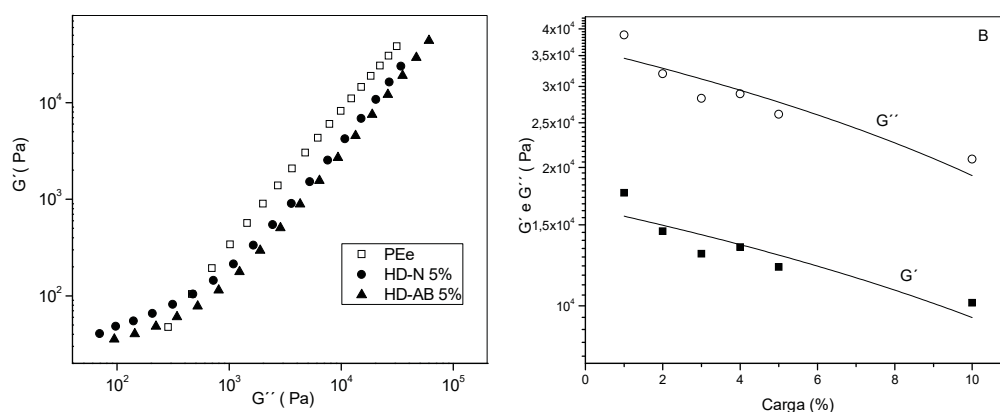
Os dos tipos de nanocompósitos gerados contendo o HDL mostraram que os módulos de elasticidade e viscoso aumentam com a frequência. O ponto no qual  $G'=G''$  indica que o PEe apresenta uma rede transiente (FIGURA 21-D), devido aos pontos de interação física entre as cadeias poliméricas (entrelaçamento macromolecular), estes

pontos em que  $G' = G''$  são deslocados a frequências mais altas nas curvas geradas pelos nanocompósitos (deslocamento da rede transiente), indicando que as interações polímero-polímero são prejudicadas devido à formação de outro tipo de rede mais importante (competição entre redes). A nova rede, de propriedades mais elásticas, apresenta interações polímero-carga mais fortes, característica que poderia alterar as propriedades mecânicas do material. Sendo assim, os materiais nanocompósitos apresentam tanto a rede transiente como a permanente.

A frequência na qual  $G' = G''$  também determina o efeito das cargas no tempo de relaxação das cadeias poliméricas do nanocompósito. Como observado na FIGURA 21-E, a ordem dessa frequência foi  $PEe > PBeM/HD-AB > PEeM/HD-N \approx PEeAB$ . Como o tempo é inversamente proporcional à frequência, os nanocompósitos apresentam um menor tempo de relaxamento do que o PEE, característica importante do ponto de vista do processamento do polímero.

Como observado na FIGURA 22, e considerando o critério reológico para determinação do nível de homogeneidade no estado fundido de misturas poliméricas, determinado por Han e colaboradores, uma relação linear é gerada entre os módulos  $G'$  e  $G''$  para o polietileno [84][85][86].

FIGURA 22 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) VERSUS MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) PARA O NANOCOMPÓSITO CONTENDO PEE COM 5% DO HDL (A). EFEITO DA DILUIÇÃO DE CARGA NO NANOCOMPÓSITO (B).



FONTE: O autor (2019).

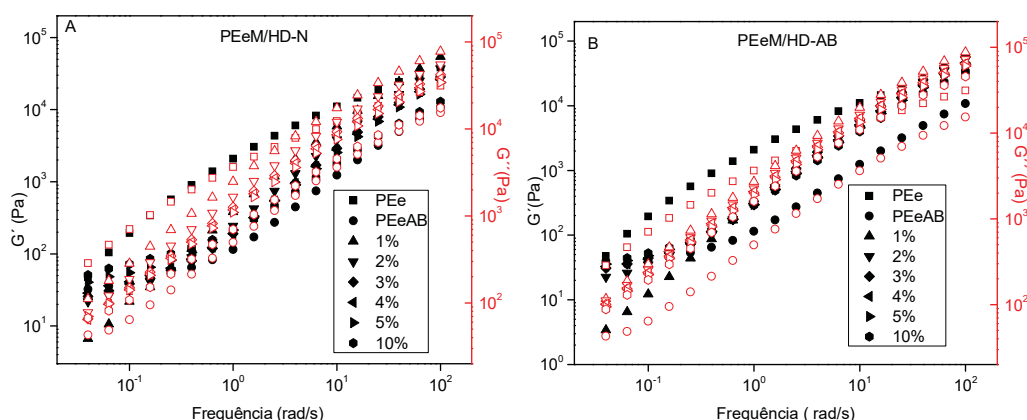
Quando adicionado o composto lamelar na matriz, em frequências acima de 0,39 rad/s o gráfico em escala logarítmica do módulo elástico *versus* o módulo viscoso apresentam uma correlação linear (tendência) que sugere certo grau de homogeneidade,



mas em frequências menores, o comportamento do gráfico apresenta uma curvatura, indicando que a concentração do HDL interfere nas propriedades do nanocompósito, e este comportamento é desejado pois é devido a interação que acontece entre o polímero e o HDL.

Compósitos contendo HD-N e HD-AB resultaram em diferentes valores do módulo de elasticidade (FIGURA 23), sendo que a mistura com o HDL não intercalado com p-aminobenzoato apresentou valores menores. De acordo com Guimaraes *et al.*, menores valores do  $G'$  e  $G''$  indicam a produção de materiais com menor dissipação de energia [84].

FIGURA 23 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HDL-N (A) E PEeM/HDL-AB (B) EM PROPORÇÕES 1-5,10%.



FONTE :O autor (2019).

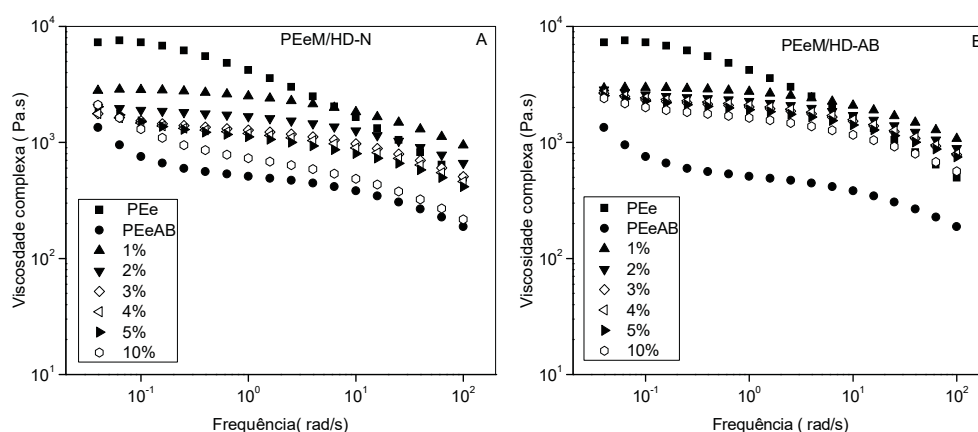
Em altas frequências os valores do módulo  $G'$  crescem e tendem para o mesmo valor do polímero puro, enquanto o  $G''$  apresentou valores maiores aos do polímero puro em altas frequências (com exceção da proporção de 10% do HD-N). Em baixas frequências os nanocompósitos contendo HD-N como HD-AB exibem um menor valor de  $G'$  e  $G''$  ao do polímero puro, e de forma quantitativa, estes materiais apresentam uma redução do coeficiente angular com o aumento da concentração da carga. Isto pode ser atribuído à formação de redes permanentes devido às interações intermoleculares entre a carga funcional e as cadeias poliméricas da matriz, gerando uma provável melhoria na elasticidade do material e na sua processabilidade (menor tensão para fluir), com aumento da mobilidade (relaxação) das cadeias poliméricas na interfase gerada



pelo nanocompósito (PEe/HDL). De acordo com Wang *et al.* [13], isto indica que o material seria disperso no nanocompósito. A diferença observada em altas frequências nos valores de  $G'$  e  $G''$  para as diferentes proporções utilizadas foi atribuído a um efeito de diluição do polímero no nanocompósito, em outras palavras menor quantidade de polímero por unidade de volume (FIGURA 22-B).

Na FIGURA 24 apresenta-se o comportamento da viscosidade complexa dos nanocompósitos contendo o HDN e HD-AB em proporções de 1 a 5% e de 10% (m/m). A diferença dos nanocompósitos está nas concentrações 1 e 10% do HD-N, pois o comportamento das demais misturas tem uma tendência de atingir o mesmo valor alcançado pelo polímero puro em altas frequências. Quando usado o HD-AB, só a mistura contendo 10% de material lamelar atingiu um valor próximo ao PEe puro, enquanto as outras proporções mostraram valores acima do PEe em altas frequências.

FIGURA 24 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEe E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HD-N (A) E HD-AB (B), EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%.

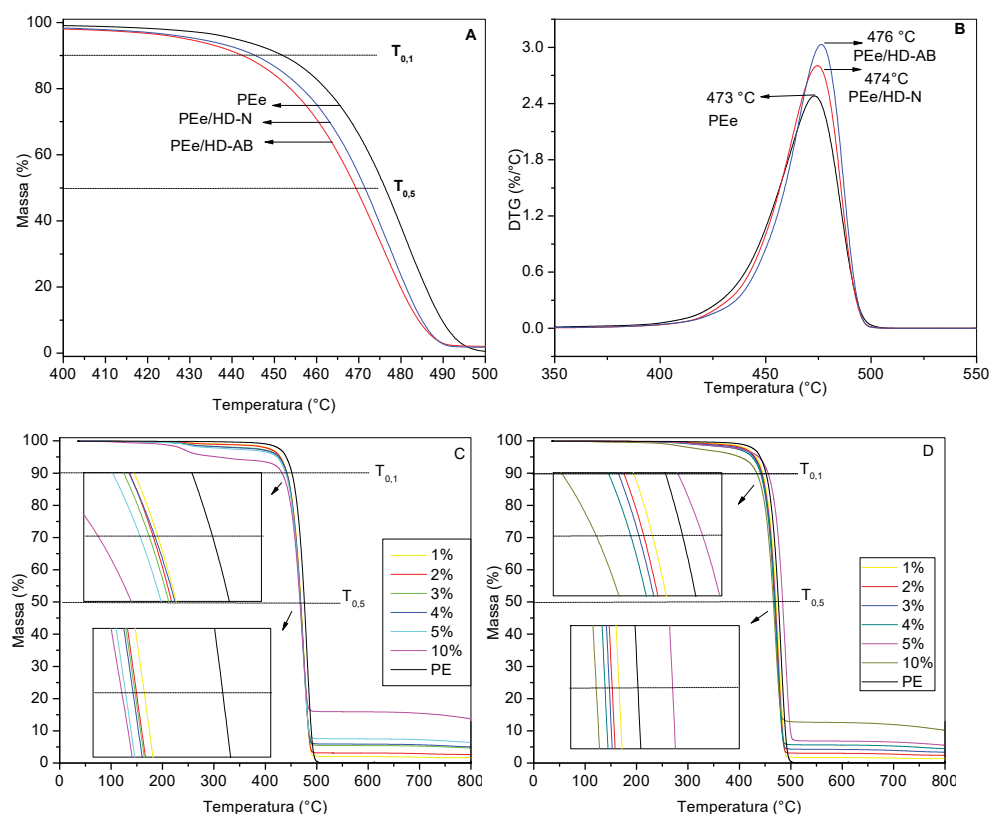


FONTE: O autor (2019).

Estas curvas não apresentam comportamento linear, isto é mais visível conforme há um aumento na concentração da carga no nanocompósito, em que são gerados pontos de cruzamento e sobreposição de comportamentos. Essa perda da linearidade (platô observado no PEe) em baixas frequências é um indicativo da provável formação de redes permanentes evidenciando a interação da carga com o material polimérico. As diferenças entre as curvas para cada concentração no nanocompósito foram atribuído ao efeito de diluição da carga no polímero.

As curvas de análise termogravimétrica dos nanocompósitos PEe/HD-N e PEe/HD-AB são mostradas na FIGURA 25. A perda de massa de 5% até a temperatura aproximada de 300 °C é devido à remoção de água. O evento atribuído à decomposição pirolítica do PEE ocorre entre 439 e 493 °C [4][87].

FIGURA 25 - CURVAS DE TGA DO PEE, PEe/HD-N 1%, PEe/HD-AB 1% (A) E RESPECTIVAS CURVA DE DTG (B). CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HD-N E HD-AB (C, D)  $T_{0,1}$ ,  $T_{0,5}$ : TEMPERATURAS NECESSÁRIAS PARA PERDER 10 E 50% DE MASSA.



FONTE: O autor (2019).

A estabilidade térmica do nanocompósito pode ser estudada usando curvas de TGA e por meio de duas temperaturas,  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  nas quais acontece a perda de massa de 10% e 50%, respectivamente [13][36][86][88]. O nanocompósito com maior teor de carga mostrou uma diminuição nas temperaturas  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  em massa do material em relação ao PEE, enquanto o nanocompósito com 1% de carga apresentou valores próximos ao PEE (TABELA 9). Quando foram utilizadas concentrações maiores da carga, a estabilidade térmica mostrou um decréscimo maior do  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  como observado nas expansões realizadas na FIGURA 25-C,D. Quispe *et al.* [86] observaram

um comportamento similar em curvas obtidas por TGA quanto utilizado o HDL MgAl em uma matriz de PLA, indicando que a presença de íons metálicos como Mg, Fe, Zn ou Sn poderiam diminuir a estabilidade térmica de polímeros. É possível observar que o resíduo do material é proporcional à concentração do HDL utilizada no nanocompósito, assim com 10% de carga, o resíduo encontrado foi 10,1% e 13,2%, e para 1% de carga lamelar o resíduo foi 1,3% e 1,5%, para o PEe/HD-AB e PEe/HD-N respectivamente, enquanto para o PEe foi encontrado um resíduo de 0,11%.

TABELA 9 - TEMPERATURAS  $T_{0,1}$  E  $T_{0,5}$  DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO COM 1% DE CARGA LAMELAR

Material	$T_{0,1}$ (°C)	$T_{0,5}$ (°C)
PEe	452	476
PEe/HD-N 1%	443	469
PEe/HD-AB 1%	446	471

FONTE: O autor (2019).

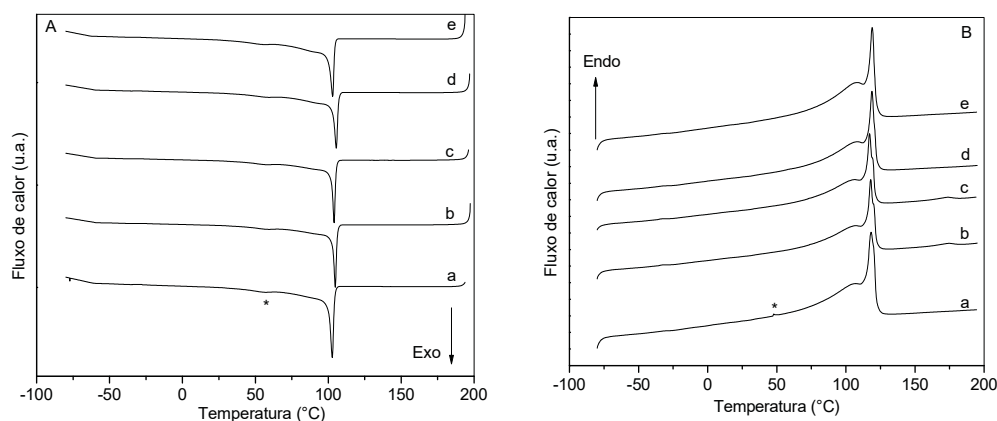
Em polímeros semicristalinos como o polietileno, é importante conhecer as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), pois esses parâmetros são utilizados em processos industriais. Esses parâmetros são obtidos através de curvas DSC durante o primeiro e segundo evento de aquecimento e resfriamento (FIGURA 26).

Os resultados encontrados nos experimentos de aquecimento/resfriamento para os nanocompósitos de PEe contendo 5% do PABA, HD-N e HD-AB (FIGURA 26) mostraram um pico exotérmico principal durante o primeiro resfriamento (FIGURA 26-A) e um pico endotérmico principal durante o segundo aquecimento (FIGURA 26-B), além de picos de menor intensidade (indicados \*), que foram atribuídos à relaxação das cadeias do polímero ao redor de 56,8 e 48,6 °C para o resfriamento/aquecimento respectivamente. Os nanocompósitos apresentam um desdobramento desses picos atribuído a formação de outras fases na matriz polimérica pelo efeito da carga dispersa no PEe. Como observado para os nanocompósitos PEe/HD-N 5% e PEe/HD-AB 5%, o valor para a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) mostrou um leve aumento quando comparado com o PEe (Tabela 10).

Este parâmetro está relacionado com a temperatura necessária para causar a formação de domínios cristalinos, sendo desta forma, influenciado pela presença da carga. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) foi levemente aumentada no PEe/HD-AB, indicando que a carga, possuindo baixa condutividade térmica, desloca a fusão do polímero para

maiores temperaturas. As entalpias de fusão e cristalização são diminuídas em relação ao PEE, mesmo descontando a massa do polímero pela diluição do mesmo nos nanocompósitos, demonstrando um menor índice de cristalinidade dos nanocompósitos, como sugerido pelos resultados de reologia.

FIGURA 26 - CURVAS DE DSC PARA O PEE (a) E NANOCOMPÓSITOS PEEAB 5% (b), PEEAB (c), PEE/HD-N 5% (d) E PEE/HD-AB 5% (e). (\*) RELAXAÇÃO DAS CADEIAS DO POLÍMERO. PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B).



FONTE: O autor (2019).

TABELA 10 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEE E DOS NANOCOMPÓSITOS ATRAVÉS DA ANÁLISE POR DSC

Compósito	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )
PEE	106,8 (101.5*)	107,5;109,4 (102.2;103.9*)	-137,0 (-130,2*)	136,3 (129.5*)
PEEAB	106,7;61,3	107,4;118,7;177,5	-124,4	126,6
PEEMAB	107,2;62,1	107,9;118,8	-126,9	128,4
PEE/HD-N 5%	108,3	109,2;119,7	-121,0	123,2
PEE/HD-AB 5%	109,0	109,7;120,2	-122,9	125,0

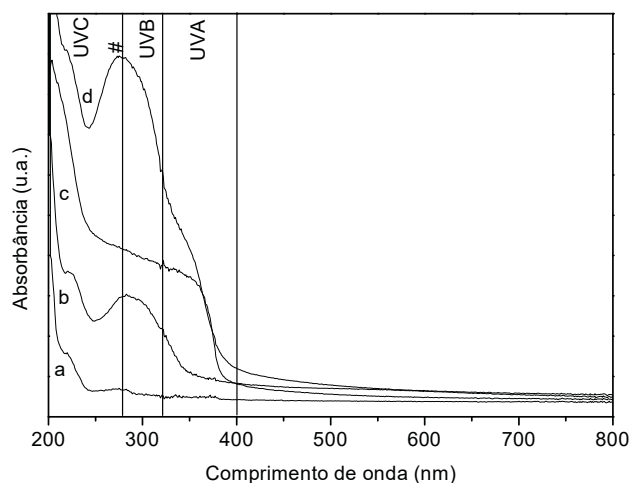
FONTE: O autor (2019).

\*Correção pela diluição do PEBD no nanocompósito

O espectro de DRUV-Vis do PEE mostrou uma baixa capacidade de absorção UV na região UVC com um máximo localizado em 219 nm (FIGURA 27-a). O nanocompósito PEEAB mostrou dois máximos de absorção em 220 e 282 nm abrangendo as regiões UVC, UVB e UVA. Embora o nanocompósito PEE/HD-N tenha apresentado uma ampla região de absorção UV, o nanocompósito PEE/HD-AB mostrou um incremento na capacidade de absorção UV, cobrindo a região entre 200 e

400 nm, com um máximo em 276 nm, indicando ser melhor do que seus precursores ao incrementar a absorção de 6% do PEe para 80% no PEeM/HD-AB 5% em 276 nm (indicada por # na FIGURA 27).

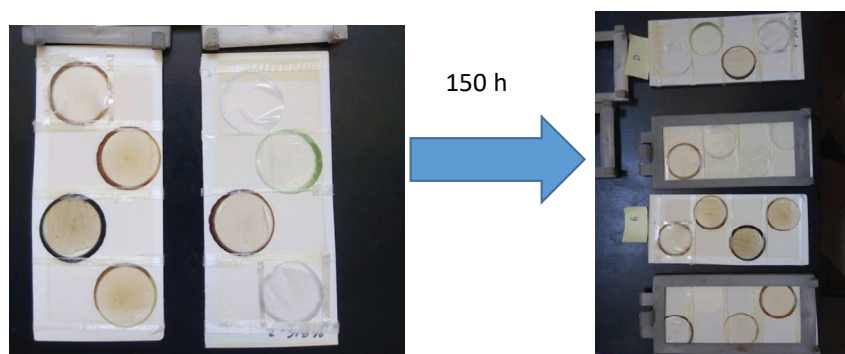
FIGURA 27 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a) E NANOCOMPÓSITOS PEeMAB 5% (b) PEeM/HD-N 5% (c) E PEeM/HD-AB 5% (d).



FONTE: O autor (2019).

Para avaliar o efeito da radiação UV nos nanocompósitos poliméricos, os mesmos foram submetidos a um ensaio de intemperismo que simula as condições ambientais, nas quais o material poderia ser exposto durante seu uso. Os filmes mantem a coloração após de 150 h de intemperismo acelerado como observado na FIGURA 28.

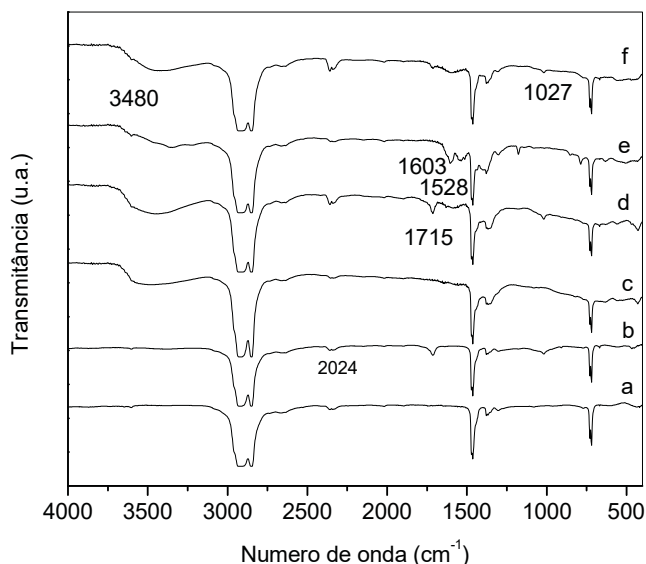
FIGURA 28 – FOTOGRAFIAS DOS FILMES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZADOS NO ENSAIO DE INTEMPERISMO ACELERADO APÓS 150 h DE ENSAIO.



FONTE: O autor (2019).

O espectro de FTIR referente ao PEe (FIGURA 29-a) indica uma banda localizada ao redor de  $2356\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações entre os grupamentos  $\text{CH}_2$  nas cadeias poliméricas e se manteve sem modificação após 300 h de intemperismo (FIGURA 29-b). Já os nanocompósitos de PEe apresentaram um processo de degradação após o intemperismo, pois a presença das bandas na região de  $1723\text{ cm}^{-1}$ , características de grupamentos carbonila, e  $1027\text{ cm}^{-1}$  devido aos grupos vinil, estão associadas aos produtos gerados pela oxidação do material e devido ao entrecruzamento das ligações, respectivamente.

FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HD-N 5% (c), PEeM/HD-N 5% 300 h (d), PEeM/HD-AB 5% E PEeM/HD-AB 5% 300 h (e).



FONTE: O autor (2019).

Nos espectros de FTIR dos nanocompósitos (FIGURA 29 -c, d, e, f) é observada uma banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $\text{O-H}^-$ , presentes nas estruturas das cargas. A banda característica do PEe (ligação  $-\text{CH}$ ) está situada em  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Após o processo de intemperismo houve uma diminuição na intensidade dos sinais característicos do PABA, que estão em  $1603$  e  $1528\text{ cm}^{-1}$  e são atribuídos à deformação axial (vibração de tensão) do grupamento  $\text{C=O}$  e  $\text{C=C}$  aromático [27] (FIGURA 29-e, f). O efeito do intemperismo nos filmes poliméricos foi avaliado através do índice de carbonila, que é definido como a relação entre a área das bandas  $\text{C=O}:-\text{CH}$  [17]. A banda do grupamento carbonila localizada em  $1714\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada com os produtos de oxidação do polímero gerados pelo efeito do intemperismo e a banda  $-\text{CH}$

do PEe, localizada em  $1463\text{ cm}^{-1}$ , foi utilizada como parâmetro de comparação. Para determinar o efeito do intemperismo nos nanocompósitos, foram avaliadas as bandas dos filmes com 5% de carga, que foram envelhecidos de forma acelerada (TABELA 11).

Da relação entre bandas, observou-se que os produtos de oxidação diminuíram 25 e 76% quando os HD-N e o HD-AB foram utilizados como carga no PEe para produzir o nanocompósito respectivamente, indicando que estes materiais podem ser usados como potenciais absorvedores de radiação UV, protegendo o PEe da degradação.

TABELA 11 - ÍNDICES DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEeM/HD-N E PEeM/HD-AB

Composto	Índice de carbonila C=O:-CH (u.a.)
PEe	0,05
PEe 300 h	0,36
PEeM/ HD-N 5% 300 h	0,27
PEeM/ HD-AB 5% 300 h	0,09

FONTE: O autor (2019).

HD-N=  $\text{Zn}_{0,64}\text{Al}(\text{OH})_{0,36}(\text{NO}_3)_{0,26}(\text{CO}_3)_{0,01}$ ; HD-AB =  $\text{Zn}_{0,63}\text{Al}_{0,37}(\text{OH})_2(\text{PABA})_{0,37}$ .

## 4.2 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR TRIMETÁLICO

### 4.2.1 Caracterização do material lamelar

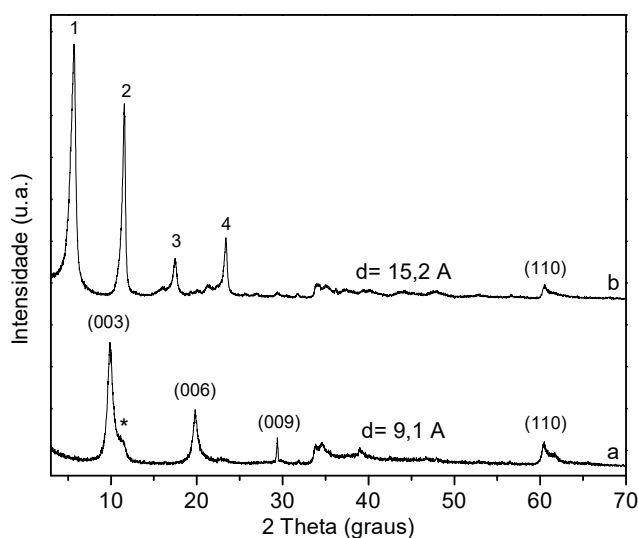
O difratograma de raios X do composto HDL trimetálico de MgZnAl (HDLt) (FIGURA 30-a), intercalado com o íon nitrato (Ht-N) e com uma razão entre os metais (Mg+Zn)/Al de 2:1 ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) mostrou picos de difração basais em  $9,91$ ;  $20,16$ ;  $29,31$  e  $60,41^\circ$  (em  $2\theta$ ), indexados como (003), (006), (009) e (110), respectivamente.

A distância basal calculada a partir da lei de Bragg para o plano (009) foi de  $d=9,1\text{ Å}$ , estando de acordo com o composto reportado na literatura [52][55]. Uma pequena contaminação foi detectada (indicada por \*) que poderia ser atribuída a intercalação do ânion carbonato ( $7,8\text{ Å}$ ). No composto Ht-AB, o difratograma de raios X mostra quatro picos localizados em  $5,2$ ;  $11,8$ ;  $17,3$  e  $23,4^\circ$  (em  $2\theta$ ) (FIGURA 30-b).

Quando são comparados os difratogramas após a intercalação do p-aminobenzoato, observa-se um deslocamento dos picos de difração basais para menores ângulos o que corresponde a um valor de  $15,2\text{ Å}$ . O ânion p-aminobenzoato provavelmente está intercalado em um ordenamento do tipo bicamada como observado para o HD-AB [77]. A reflexão indexada como (110) com um ombro indexado como (113) observados na região de  $62^\circ$  (em  $2\theta$ ) também confirmam a obtenção do polítipo 3R no Ht-N, mas não foi possível confirmar o polítipo no Ht-AB. A distância entre os

metais determinada através da reflexão (110) foi 3,057 Å para ambos os HDL trimetálicos. Para determinar os teores dos metais na estrutura do Ht, amostras foram analisadas por ICP-OES, usando as linhas analíticas (nm): Al: 396,152; Mg: 280,270; Zn: 213,857, em triplicata. Depois de dissolver as amostras em HNO<sub>3</sub> (10% w/v), os teores entre os metais mostrou estarem próximos dos utilizados durante a síntese: M<sup>2+</sup>:M<sup>+3</sup> (2:1) (TABELA 12, TABELA 13).

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS Ht-N (a), Ht-AB (b). (\*) = CARBONATO.



FONTE: O autor (2019).

TABELA 12- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ICP-OES PARA OS COMPOSTOS LAMELARES TRIMETÁLICOS

Metal	Al	Mg	Zn
Comprimento de onda (nm)	396,15	280,27	213,86
LDHT			
AVG (ppm)	0,3787	0,1868	1,500
Stdev	0,0052	0,0008	0,001
%RSD	1,4	0,44	0,043
LDH-AB			
AVG (ppm)	0,3312	0,1799	1,389
Stdev	0,0051	0,0006	0,004
%RSD	1,5	0,34	0,25

FONTE: O autor (2019).

Stdev: Desvio padrão standard; RSD: Desvio padrão estándar relativo.



TABELA 13- TEORES DOS METAIS DETERMINADOS PARA O Ht-N e Ht-AB

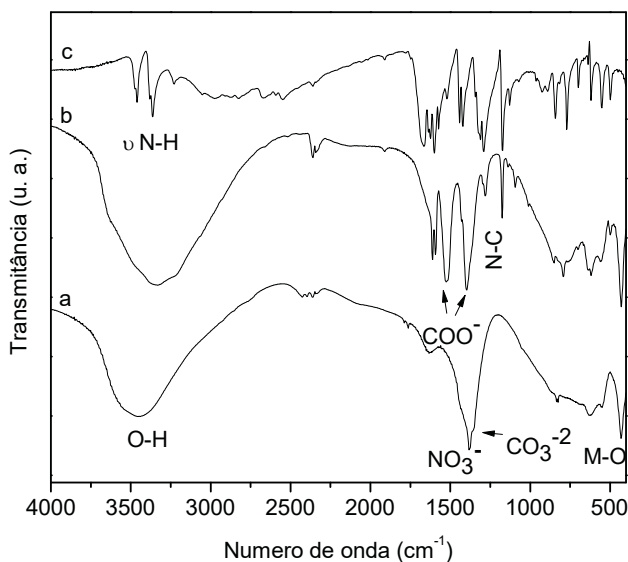
Material	Metal	Concentração (mg/g amostra)	mmol em 100g de amostra	Fração molar *
Ht-N	Mg	0,0346	0,142	x= 0,17
	Zn	0,28	0,428	y= 0,51
	Al	0,072	0,26	z= 0,31
Ht-AB	Mg	0,26	1,09	x= 0,18
	Zn	2,21	3,38	y= 0,54
	Al	0,49	1,81	z= 0,28

FONTE: O autor (2019).

\* $Mg_xZn_yAl_z$ :  $x+y+z = 1.0$

A FIGURA 31 apresenta o espectro de FTIR do Ht-N, o qual possui uma banda intensa em  $3446\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento dos grupamentos hidroxila, ligados aos íons  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . A banda localizada em  $1639\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular simétrica das moléculas da água no espaço interlamelar [89]. A banda em  $1386\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração assimétrica da ligação N-O do nitrato com um ombro em  $1365\text{ cm}^{-1}$  devido à contaminação íon carbonato, como indicado no difratograma de raios X.

FIGURA 31 - ESPECTROS FTIR PARA OS COMPOSTOS Ht-N (a), Ht-AB (b), ÁCIDO P-AMINO BENZÓICO (c).

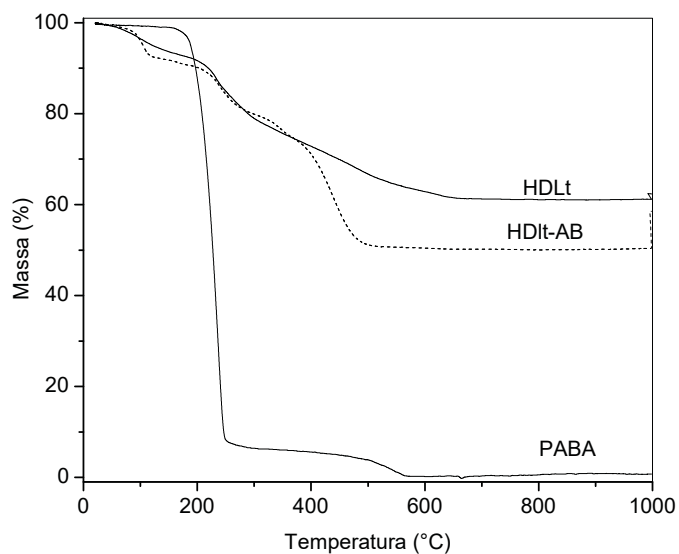


FONTE: O autor (2019).

No espectro de FTIR do Ht-AB (FIGURA 31-b), a banda em  $3361\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento dos grupamentos OH coordenados aos metais, cujo sinal está sobreposto à banda N-H das amins primárias ( $3329$  e  $3230\text{ cm}^{-1}$ ). Observam-se bandas características do estiramento assimétrico e simétrico localizadas em  $1523$  e  $1397\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, referentes ao grupamento  $\text{COO}^-$ , e em  $1182\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda à ligação N-C do anel aromático, confirmando a intercalação do p-aminobenzoato. A vibração de tensão do C=O é observada próxima de  $1608\text{ cm}^{-1}$  e a do C=C presente no anel aromático é observada entre  $1423$  e  $1532\text{ cm}^{-1}$ .

As curvas de análise termogravimétrica para o Ht-N e Ht-AB e PABA (FIGURA 32) indicam que após a intercalação do p-aminobenzoato no composto lamelar trimetálico, há uma melhora na estabilidade térmica, pois como observado no TGA correspondente ao Ht-AB, a molécula orgânica começaria a se decompor após  $305^\circ\text{C}$ .

FIGURA 32 - CURVAS DE TGA DO PABA, Ht-N E Ht-AB.



FONTE: O autor (2019).

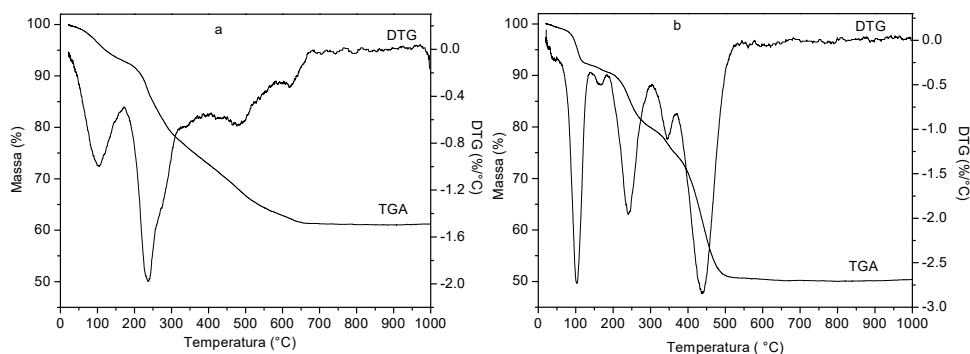
Na FIGURA 33 são apresentadas as curvas de TGA e DTG do Ht-N e Ht-AB. O Ht-N mostra uma primeira perda de massa de 8,02% em  $195^\circ\text{C}$  referente à perda das moléculas de água tanto fisissorvidas quanto intercaladas. O segundo e terceiro evento com perda de massa de 30,86% observados até  $1000^\circ\text{C}$  é devido à desidroxilação da estrutura do HDL e formação dos óxidos metálicos  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ . Considerando a

proporção entre os metais usada na síntese e o íon nitrato intercalado, a fórmula anidra esperada como analisada pelo ICP seria  $\text{Mg}_{0.17}\text{Zn}_{0.51}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.31}$ .

Considerando a fase anidra a 195 °C, com o teor de resíduos de 61,12% (66,45% em base seca), e o valor previsto teoricamente de 64,76%, o desvio é de 2,5%. O desvio se justifica pela dificuldade em determinar com exatidão a posição de início e término do evento na curva de TGA e pela presença de carbonato na amostra, não computada nos cálculos.

A curva de TGA do Ht-AB mostrou quatro eventos, indicando uma composição diferente do Ht. O primeiro evento acontece entre a temperatura ambiente e 136 °C devido à perda da água. O segundo, terceiro e quarto eventos são atribuídos à desidroxilação do HDL e oxidação do material (perda de massa de 41,77% até 1000 °C). Considerando a fase anidra em 136 °C, o teor de resíduos experimental e o valor previsto teoricamente, ambos em base seca seriam 54,64% e 55,71% respectivamente, com um desvio de 1,92%. A fórmula anidra seria  $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.54}\text{Al}_{0.28}(\text{OH})_2(\text{PABA})_{0.28}$ . A estequiometrias do Ht-N e Ht-AB são próximas da relação de metais utilizada durante as sínteses de Mg:Zn:Al (1:3:2).

FIGURA 33 - CURVAS DE TGA/DTG DO Ht-N (a) E Ht-AB (b).

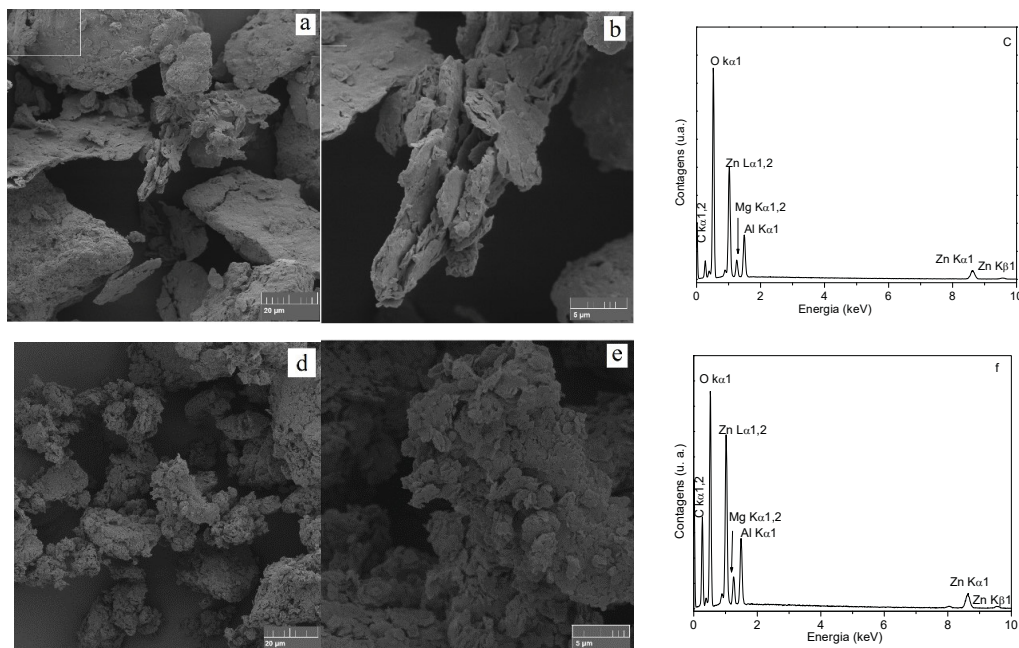


FONTE: O autor (2019).

As imagens obtidas por MEV (FIGURA 34) para Ht-N- e Ht-AB mostraram uma aglomeração de partículas submicrométricas lamelares típicas para um HDL, sendo consistente com os difratogramas de raios X (FIGURA 30) para lamelas empilhadas. Os espectros de EDS evidenciam a presença do Mg, Zn, Al e O, e uma pequena contaminação de carbono, sendo consistente com a fórmula prevista e com o observado

no FTIR. De forma qualitativa, o aumento na intensidade do pico do carbono para o Ht-AB é atribuído à presença do p-aminobenzoato intercalado na estrutura lamelar.

FIGURA 34 - IMAGENS OBTIDAS POR MEV DO Ht-N (a, b) E Ht-AB (d, e). ESPECTRO EDS DO Ht-N (c) E Ht-AB (f).



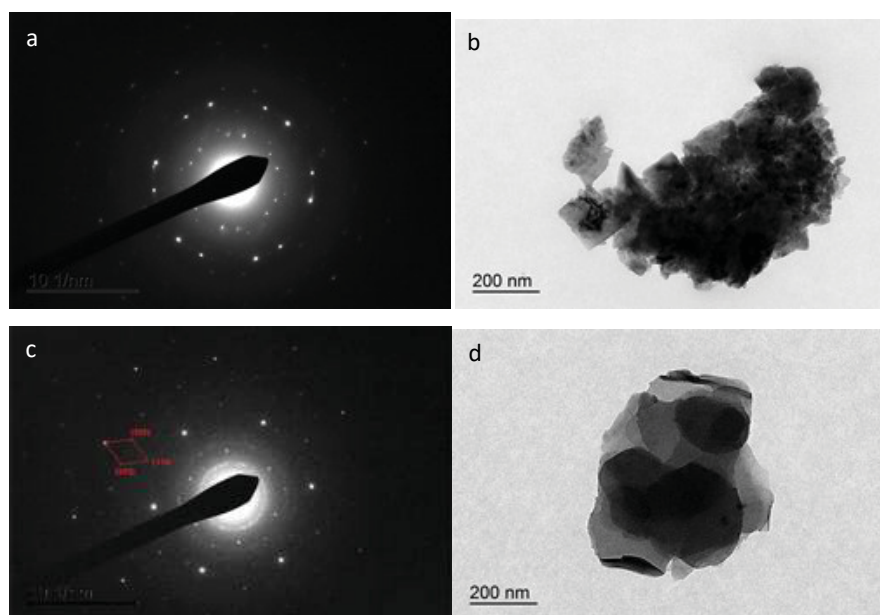
FONTE: O autor (2019).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o Ht-N e Ht-AB (FIGURA 35-b,d) mostram partículas de hábito lamelar e aglomeradas, típicas de compostos lamelares. Esses resultados vão de encontro com as medidas obtidas por difração de raios X, as quais evidenciam a presença de cristais lamelares orientados [28][52]. O espectro de SAED (FIGURA 35 -c) mostrou uma projeção hexagonal para o Ht-N com parâmetros de rede  $a=b = 3,06 \text{ \AA}$ , que vão de encontro com as distâncias obtidas para o pico  $d_{(110)}$  através da difração de raios X ( $a=2d_{(110)} = 3,057 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros de rede nessa estrutura foram  $a=b = 3,06 \text{ \AA}$ , indicando a preservação da estrutura cristalina no Ht-AB referente à uma superestrutura com ordenamento dos átomos metálicos na lamela do tipo 2:1 (FIGURA 16- G) [81], [82].

A espectroscopia de DRUV-Vis foi também utilizada na caracterização do material lamelar trimetálico. Na FIGURA 36 compara-se o espectro DRUV-Vis do p-aminobenzoato com os espectros do HDL antes e após intercalação do íon orgânico. O Ht-N apresenta máximos de absorção em 224 e 294 nm na região UVC e UVB

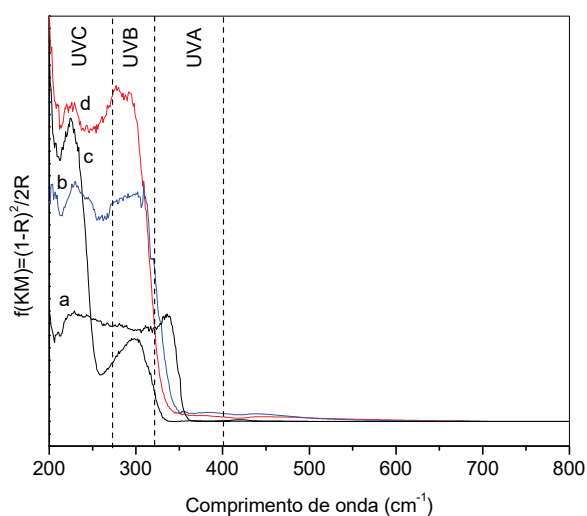
respectivamente. O Ht-AB apresentou máximos de absorção entre 200 e 333 nm, as bandas de absorção abrangem a região UVC e UVB e uma ampliação na região UVA. O material lamelar Ht-AB mostrou um grande potencial para ser aplicado como absorvedor de radiação UV.

FIGURA 35 - ESPECTRO DE SAED (a) E IMAGENS OBTIDAS POR MET (b) E PARA O Ht-N. ESPECTRO DE SAED (c) E IMAGENS POR MET (d) PARA O Ht-AB.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 36 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a) P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), Ht-N (c) E Ht-AB (d).

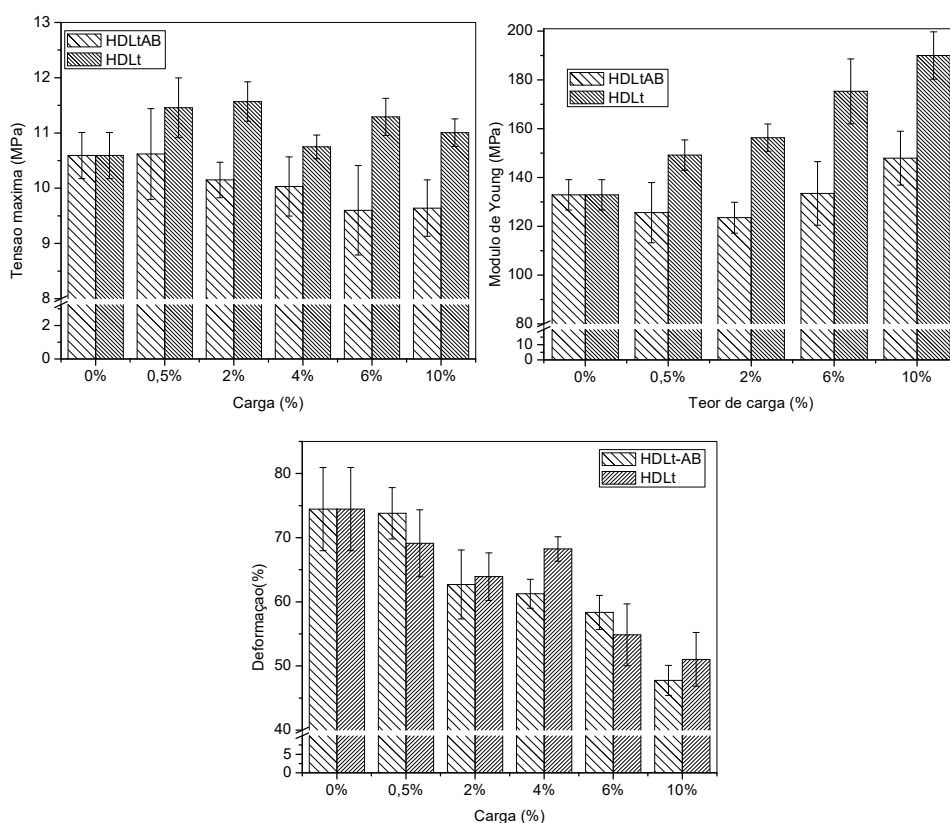


FONTE: O autor (2019).

#### 4.2.2 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (Braskem) e hidróxido lamelar trimetálico

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos produzidos a partir do Ht-AB, Ht-N e o PEb (PEb/Ht-AB e PEb/Ht-N respectivamente), foram comparadas com o PEb puro (FIGURA 37 e TABELA 14). O módulo de Young, tensão máxima e deformação para o PEb puro foram de 132,9 MPa; 10,6 MPa, e 74,5% respectivamente. Não houve diferença no módulo para o material Ht-AB contendo 10% de carga ( $P > 0,05$ ).

FIGURA 37 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS DE PEb/Ht-AB E PEb/Ht-N VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA.



FONTE: O autor (2019).

Quando foi utilizada a carga de 4% de Ht-AB, ocorreu uma pequena redução no valor do módulo, o que poderia indicar a ocorrência de aglomerados maiores do material lamelar no nanocompósito, gerando assim pontos de falhas propícios para o rompimento do corpo de prova [1]. O módulo manteve-se próximo do valor do PEb puro para as cargas 0,5; 2; 6 e 10% do Ht-AB. Para os nanocompósitos PEb/Ht-N,

observou-se um acréscimo nos valores do módulo até o máximo de 190,05 MPa para uma carga lamelar de 10%, mostrando ser um nanocompósito mais rígido em relação ao PEb e o PEb/Ht-AB ( $P < 0,001$ ). Quando utilizadas as cargas 6 e 10% do Ht-AB no PEb, houve uma redução da tensão máxima em relação ao PEb puro, passando de 10,59 para 9,60 e 9,79 MPa respectivamente. Para as cargas de 0,5; 2 e 4% a tensão manteve-se próxima do valor do PEb (10,6 MPa).

TABELA 14 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb, PEb/Ht-AB E PEb/Ht-N

Carga (%)	Tensão máxima (MPa)		Deformação (%)		Módulo de Young (MPa)	
	Ht-AB	Ht-N	Ht-AB	Ht-N	Ht-AB	Ht-N
0	10,59±0,42	10,59±0,42	74,45±6,48	74,45±6,48	132,91±6,25	132,91±6,25
0,5	10,62±0,82	11,46±0,54 ***	73,82±4,00	69,13±5,21 *	125,61±12,33	149,75±6,23 ***
2,0	10,15±0,32	11,57±0,36 ***	62,82±5,42 ***	63,93±3,71 ***	123,54±6,33	156,34±5,59 ***
4,0	10,03±0,53	10,75±0,21	61,25±2,26 ***	68,24±1,90 ***	132,12±9,04 *	134,16±5,93
6,0	9,60±0,81 **	11,29±0,34 ***	58,36±2,64 ***	54,84±4,82 ***	133,47±14,01	175,34±13,30 ***
10	9,64±0,51 **	11,00±0,25	47,51±2,34 ***	51,04±4,18 ***	147,96±11,05	190,05±9,67 ***

FONTE: O autor (2019).

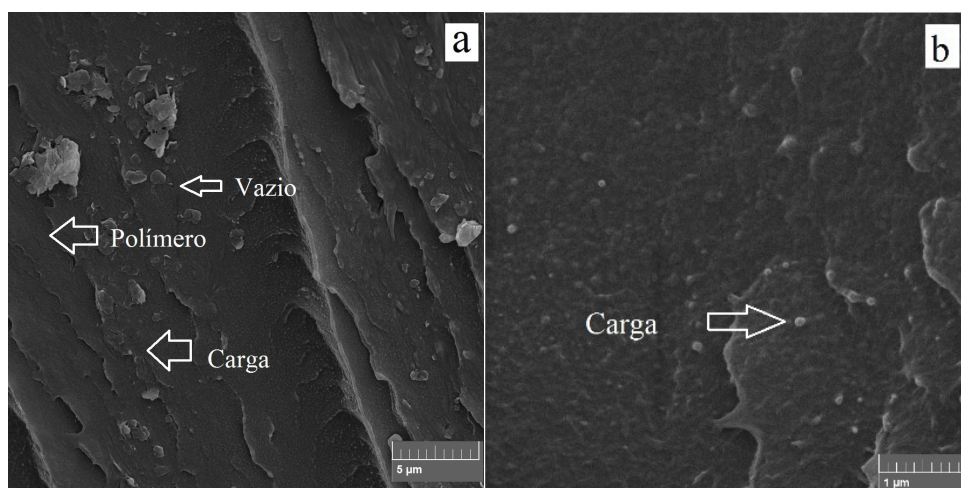
\*\*\*= $P < 0,001$ ; \*\*= $P < 0,01$ ; \*= $P < 0,05$ . Amostra significativa diferente, ANOVA teste Dunnett

Normalmente, a redução da resistência a tração (tensão máxima) ocorre devido a uma baixa interação entre o material utilizado como carga e a matriz polimérica [52]. Essa incompatibilidade pode ter relação com as diferenças de polaridade, pois o material lamelar tem propriedades mais hidrofílicas, enquanto o polímero apresenta propriedades hidrofóbicas [7]. De modo geral, os resultados para o PEb/Ht-N de mostraram um aumento na tensão máxima pela adição das cargas, chegando a um máximo para a carga de 2% (11,57 MPa), com exceção do material com 4 e 10% de carga. A propriedade de deformação mostrou uma tendência à redução do valor quando foram utilizadas as cargas lamelares no PEb. Entretanto a adição de 0,5% para o PEb/Ht-AB não foi diferente ao PEb puro ( $P < 0,05$ ). Provavelmente a carga inorgânica poderia causar fricção ou degradação do material durante a extrusão e/ou injeção do nanocompósito [7]. A modificação das propriedades do PEb não indica que houve melhoria ou não, isto depende da potencial área de aplicação do material.



As medidas de MEV foram utilizadas para analisar a morfologia dos nanocompósitos produzidos com um teor de 4% do material lamelar trimetálico (FIGURA 38). Na FIGURA 38-a observa-se que o Ht-AB está presente em toda a matriz do PEb, como partículas em forma de lamelas, algumas de diferentes tamanhos formam aglomerados do HDL, mesmo assim a carga lamelar foi incorporada no polietileno. O Ht-N apresenta uma distribuição relativamente homogênea no material polimérico e as partículas incorporadas são observadas em toda a superfície da matriz (FIGURA 38-b).

FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO PEb/Ht-AB 4%(a) E PEe/Ht-N 4% (b). AMPLIAÇÃO DE 10 kx



FONTE: O autor (2019).

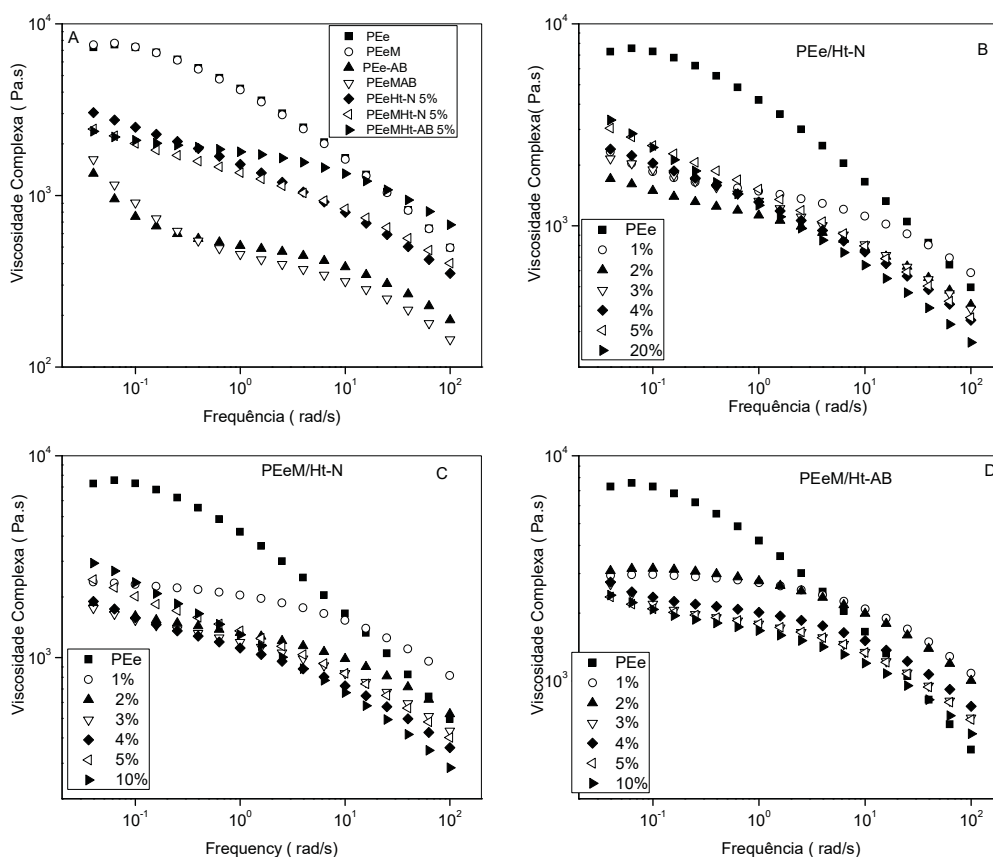
#### 4.2.3 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidróxido lamelar trimetálico, polietileno exxonmobil e anidrido maleico

As propriedades reológicas foram avaliadas e a viscosidade complexa mostrou diminuir com o aumento da frequência para o polietileno puro (FIGURA 39). A introdução do compatibilizante MSA no polietileno parece não ter modificado o comportamento do  $\eta^*$  do polímero, mas quando utilizadas as cargas lamelares no nanocompósito a viscosidade mostrou uma evidente diminuição em baixas frequências, seguindo o comportamento de um material pseudoplástico (FIGURA 39-A). Em baixas frequências os nanocompósitos contendo o Ht-N e HD-AB apresentaram uma viscosidade maior do que o PEeAB, mas menor do que o polietileno puro. Isto é um indicativo de dispersão da carga na matriz. De acordo com Wang *et al.* [13] a redução



na viscosidade complexa poderia ser ocasionado pelo incremento do volume livre, resultado de relaxamento e/ou o efeito da diluição na matriz do polímero.

FIGURA 39 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEE E NANOCOMPÓSITOS PEE/Ht-N, PEE/Ht-N e PEE/Ht-AB COM 5% DE CARGA (A) E EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%. (B, C, D).



FONTE: O autor (2019).

O nanocompósito com o Ht-AB mostrou um comportamento diferente do PEE, quanto maior a concentração da carga, menor foi o platô gerado pela curva em baixas frequências, indicando a possível formação de redes permanentes entre o material lamelar Ht-AB e a matriz polimérica. Este efeito foi também observado com 1% de Ht-N no polímero (FIGURA 39-B-C). Em altas frequências,  $\eta^*$  é menor no nanocompósito PEE/Ht-AB em comparação ao polietileno puro. Esse incremento é mais pronunciado em menores concentrações do Ht-AB no nanocompósito (FIGURA 39 -D). De acordo com o resultado, esse efeito poderia ser ocasionado pela presença da espécie orgânica no sistema, sendo que as moléculas têm uma menor tendência a se

orientar na direção da força aplicada, sugerindo a necessidade de uma frequência mais alta para atingir essa orientação no fluxo aplicado no teste.

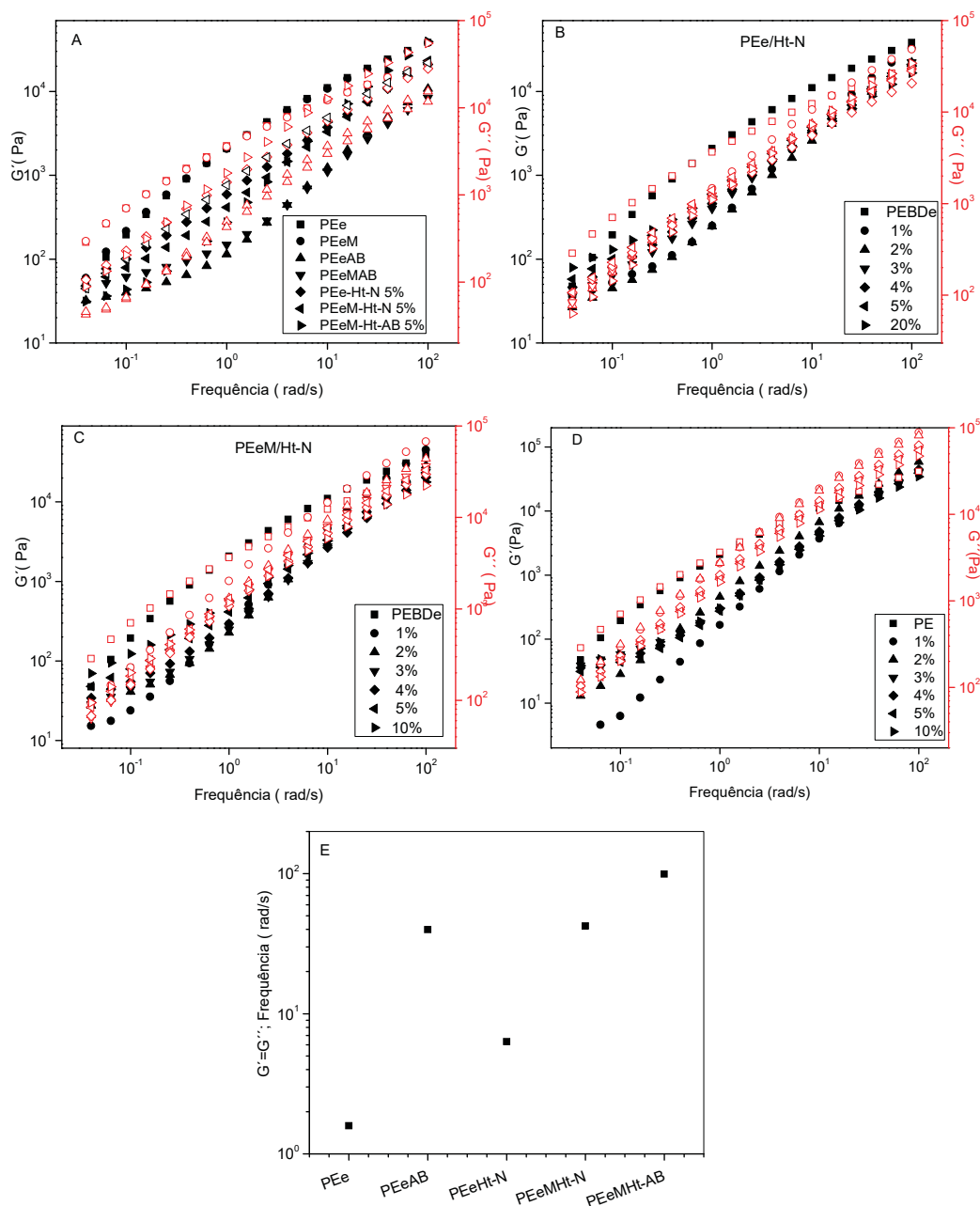
Os módulos de elasticidade ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) (FIGURA 40), em função da frequência não mostraram uma mudança significativa no comportamento da curva observada para o polímero puro em comparação à observada após a adição do compatibilizante MSA. A presença da carga no nanocompósito causou um decréscimo da magnitude dos módulos em baixas frequências (FIGURA 40-A).

A tendência dos módulos é a de aumentar com a frequência, sendo que em altas frequências o módulo  $G''$  mostrou ser maior no nanocompósito contendo 1-3% do Ht-N e para todas as concentrações do Ht-AB (FIGURA 40). Na literatura são descritos que módulos menores são decorrentes de uma melhoria na dispersão da carga na matriz e ao aumento do relaxamento das cadeias do polímero no nanocompósito [13]. Uma diminuição das propriedades desejáveis em um nanocompósito é causada pelo incremento das interações carga-carga ao invés das interações matriz-carga que causam uma menor dispersão da carga no nanocompósito.

Por outro lado, as cargas lamelares mostraram um efeito no coeficiente angular das curvas do  $G'$  e  $G''$ , pois para os três sistemas analisados, de forma qualitativa, os coeficientes foram menores ao apresentado pelo PEE em baixas frequências, comportamento majoritariamente visível quando há o aumento da carga lamelar. O PEE/Ht-AB foi o nanocompósito que mostrou maior diferença no coeficiente, pois a inserção de 1% de carga foi suficiente para gerar uma mudança na curva (FIGURA 40-D).

Este resultado indica que nos nanocompósitos são possivelmente geradas redes permanentes devido à interações do material trimetálico e o polímero na matriz, cujas interações são mais fortes que as polímero-polímero. Estes nanocompósitos apresentaram menores tempos de relaxação, pois como visto na FIGURA 40-E, os pontos nos quais as curvas do módulo viscoso e elasticidade ( $G'=G''$ ) se cruzam acontecem a maiores frequências em relação ao polímero puro, indicando o deslocamento das redes transientes provavelmente pela formação das redes permanentes entre a matriz polimérica e as cargas, gerando uma competição entre redes.

FIGURA 40 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O PEE E NANOCOMPÓSITOS PEE/Ht, PEE/Ht-N E PEE/Ht-AB COM 5% DE CARGA (A) E EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5% (B, C, D) E FREQUÊNCIA DO PONTO ONDE  $G' = G''$  PARA O NANOCOMPÓSITO COM UMA PROPORÇÃO DE 5% (E).

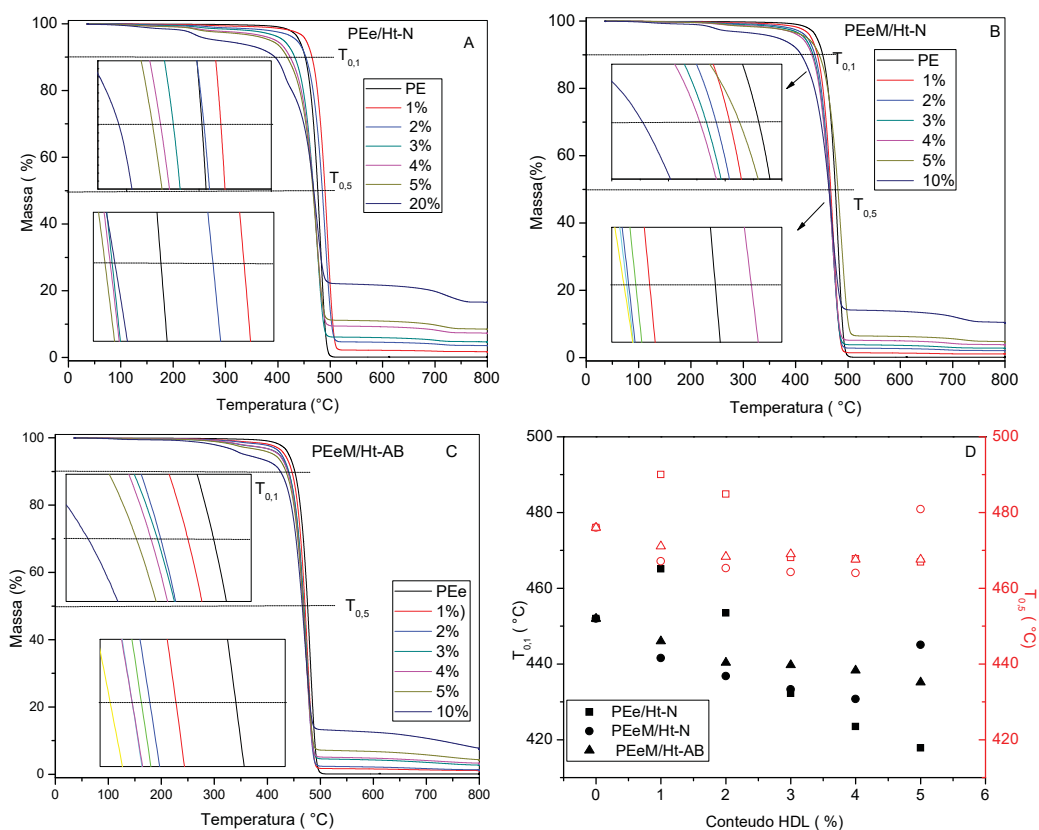


FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 41 são observadas as curvas de análise termogravimétrica para os nanocompósitos obtidos a partir do PEE e as cargas Ht-N e Ht-AB. Todas as curvas mostradas não indicaram perda de massa em temperaturas inferiores a 320 °C, pois

devido ao processo de extrusão a 190 °C as amostras apresentam um comportamento anidro [4][87].

FIGURA 41 - CURVAS DE TGA DO PEe, E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht (A), PEeM/Ht-N (B), PEeM/Ht-AB (C) E TEMPERATURAS  $T_{0,1}$  E  $T_{0,5}$  (D).



FONTE: O autor (2019).

A maior perda de massa foi observada entre 416 e 532 °C decorrente da decomposição do polietileno. Um material disperso em uma matriz polimérica altera a estabilidade térmica do nanocompósito [4] e, considerando esse fato, foram analisadas as curvas TGA utilizando as temperaturas correspondentes à perda de 10% e 50% em massa do composto ( $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$ , respectivamente) (TABELA 15).

Para o nanocompósito PEe/Ht-N, a proporção contendo 1% e 2% do Ht-N melhorou a estabilidade térmica do material ao apresentar um valor para  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  maiores do que o valor obtido para o polietileno puro. Ocorreu um decréscimo do  $T_{0,1}$  com o aumento da carga do Ht-N no material. Quando utilizado o compatibilizante encontrou-se um maior  $T_{0,5}$  para a proporção de 5%. Na mistura contendo o Ht-AB

ambas temperaturas mostraram ser inferiores ao polietileno, sendo a proporção de 1% a mais próxima ao material puro (TABELA 15).

TABELA 15 - TEMPERATURAS  $T_{0,1}$  E  $T_{0,5}$  DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO CONTENDO O Ht

Material	PEe/ Ht-N	PEeM/ Ht-N	PEeM/ Ht-AB	PEe/ Ht-N	PEeM/ Ht-N	PEeM/ Ht-AB
Proporção	$T_{0,1}$			$T_{0,5}$		
0	452	452	452	476	476	476
1	465	442	446	490	467	471
2	453	437	440	485	465	468
3	432	433	440	468	464	469
4	423	431	438	468	464	468
5	417	445	435	467	481	468
10	--	411	425	--	464	466
20	395			469		

FONTE: O autor (2019).

Isto também foi observado nas curvas da derivada do TGA, em que os picos DTG apresentaram deslocamentos dependendo da amostra indicando o efeito do compatibilizante e do p-aminobenzoato intercalado (TABELA 16). (FIGURA 42).

TABELA 16 - TEMPERATURA PARA O PICO DE DTG DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HDL TRIMETÁLICO

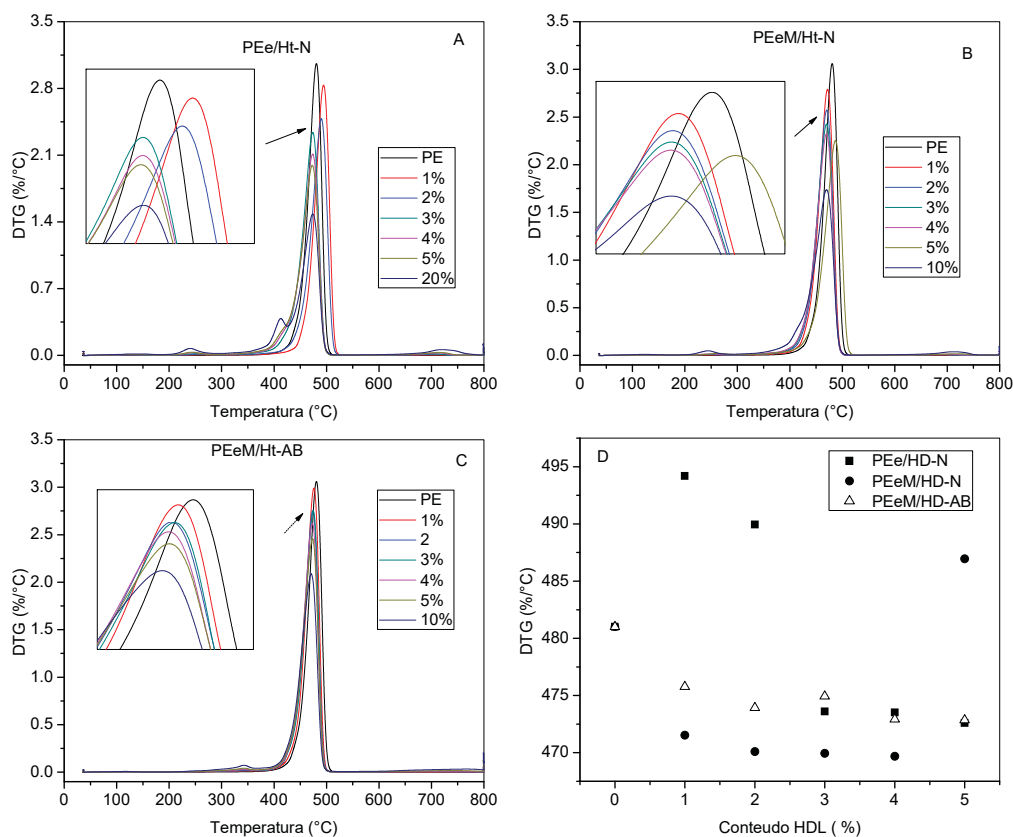
Material	PEe/Ht-N	PEeM/Ht-N	PEe/Ht-AB
Proporção (%)	Pico DTG (°C)		
0	481	481	481
1	494	472	476
2	490	470	474
3	474	470	475
4	474	470	473
5	473	487	473
10		470	471
20	413; 474		

FONTE: O autor (2019).

Os picos de DTG dos nanocompósitos contendo o Ht-AB mostraram uma faixa estreita de decomposição (475-470 °C). Como observado nas curvas de TGA, a adição das cargas não modifica o mecanismo de decomposição, mas desloca a temperatura de

decomposição para menores temperaturas. Das amostras avaliadas, a amostra PEe/Ht-N apresentou dois picos DTG em 413 e 474 °C.

FIGURA 42 - CURVAS DE DTG DO PEe, E NANOCOMPÓSITOS PEe/Ht-N (A), PEeM/Ht-N (B), PEeM/Ht-AB (C) E PICOS DTG (D).



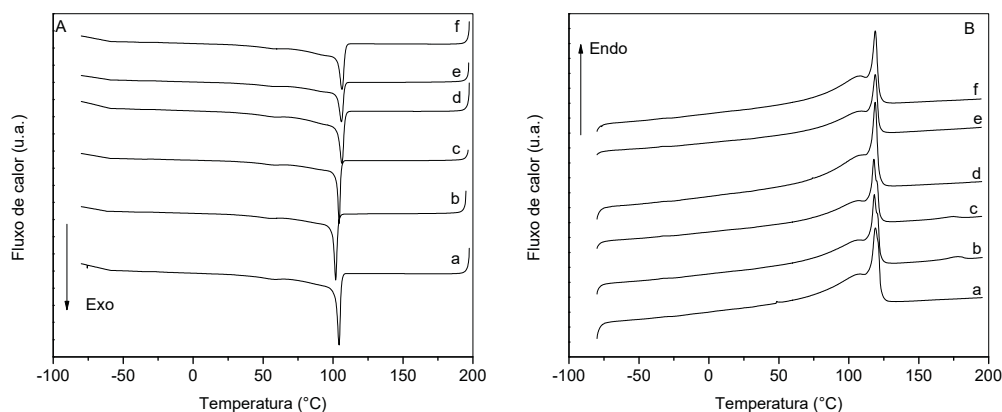
FONTE: O autor (2019).

As curvas de DSC mostradas na FIGURA 43 permitiram determinar as temperaturas de fusão e cristalização dos nanocompósitos contendo os HDL trimetálicos em uma proporção de 5%, durante o primeiro evento de resfriamento e segundo evento de aquecimento. Ambas as curvas mostraram picos referentes ao evento exotérmico (primeiro resfriamento) e endotérmico (segundo aquecimento).

A presença do PABA no PEe não modificou o  $T_c$  nem o  $T_m$  do polímero puro, mas a introdução do compatibilizante aumentou levemente o valor do  $T_c$  (TABELA 17). Essas duas temperaturas foram levemente maiores ao PEe após a introdução da carga lamelar, os desdobramentos dos picos  $T_c$  e  $T_m$  observados nas curvas DSC (picos secundários observados na TABELA 17) são atribuídos às diferentes fases geradas na matriz polimérica pela presença da carga que modifican o comportamento do PEBD. O

material lamelar tende a diminuir as entalpias de fusão e de cristalização, efeito atribuído à interação entre a carga e a matriz, o que dificulta a formação de domínios cristalinos (diminuição da cristalinidade) devido à redução da mobilidade das cadeias poliméricas [4][87]. Outro fato é a adição da carga que diminui consequentemente o teor de polímero na análise (efeito de diluição), diminuindo as entalpias.

FIGURA 43 – CURVAS DE DSC DO PEE (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PEEAB (b), PEE MAB 5% (c) PEE/Ht-N 5% (d), PEE M/Ht-N 5% (e) E PEE M/Ht-AB 5% (f). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B).



FONTE: O autor (2019).

TABELA 17 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEE E DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HDLt EM UMA PROPORÇÃO DE 5%

Compósito	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )
PEE	106,8 (101,5*)	107,5;109,4 (102,2;103,9*)	-137,0 (-130,2*)	136,3 (129,5*)
PEEAB	106,7;61,3	107,4;118,7;177,5	-124,4	126,6
PEEMAB	107,2;62,1	107,9;118,8	-126,9	128,4
PEE/Ht-N 5%	108,8;63,0	107,0;119,7	-115,6	116,3
PEEM/Ht-N 5%	108,8;95,;62,6	110,2;120,1	-118,5	118,9
PEE/Ht-AB 5%	108,8;95;62,8	109,2;120,1	-122,6	124,6

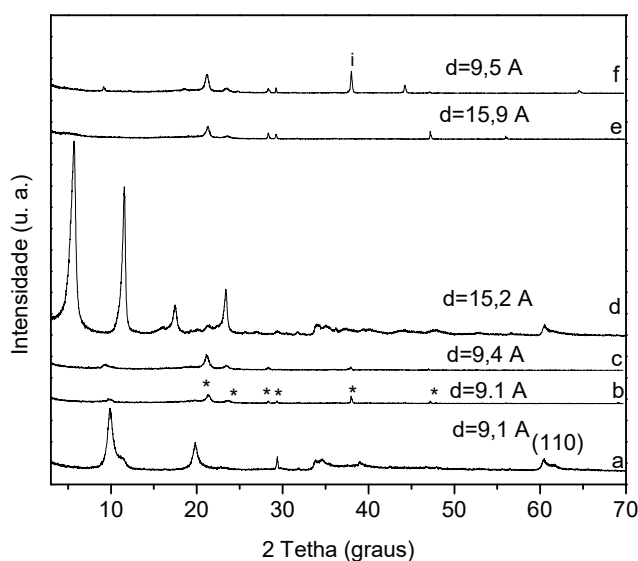
FONTE: O autor (2019).

\*Correção pela diluição do PEBD no nanocompósito

Como observado por difração de raios X, depois de incorporado no PEE, o HDLt manteve a distância basal (FIGURA 44-b) e ocorreu um pequeno aumento para 9,4 Å, pelo efeito do intemperismo por 300 h (FIGURA 44-c). No difratograma de raios X do PEE M/Ht-AB, observou-se um alargamento do pico comparado com o Ht-AB e quando houve a adição ao polímero a distância basal aumentou de 15,2 Å (FIGURA 44-d) para

15,9 Å (FIGURA 44-e), mas devido ao efeito de envelhecimento acelerado por 300 h, a distância basal diminuiu para 9,5 Å (FIGURA 44-f). Essa diminuição na distância basal e redução da intensidade no PEeM/Ht-AB pode estar relacionada com a esfoliação dos compostos intercalados com o ânion orgânico e manutenção da fase intercalada com o ânion nitrato [90].

FIGURA 44 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS HtN (a), PEeM/Ht-N 5% (b), PEeM/Ht-N 5% 300 h (c), Ht-AB 5% (d), PEeM/Ht-AB 5% (e), PEeM/Ht-AB 5% 300 h (f). \* PE, i = Si USADO COMO PADRÃO INTERNO.

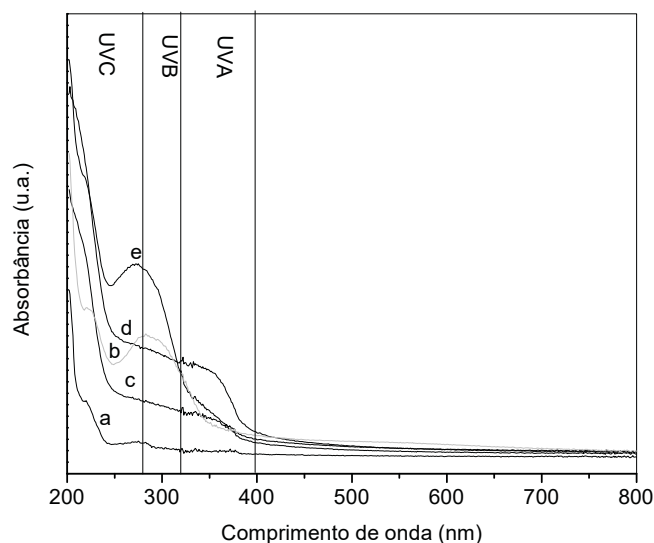


FONTE: O autor (2019).

Os Espectros de DRUV-Vis dos filmes poliméricos produzidos a partir do HDL trimetálico e o polietileno podem ser observados na FIGURA 45. O nanocompósito PEeM/Ht-AB mostrou uma maior região de absorção com um máximo localizado em 272 nm, cobrindo as regiões referentes ao UVC, UVB e UVA. O nanocompósito PEeMAB apresentou máximos de absorção em 282 e 220 nm respectivamente, indicando uma melhoria na propriedade de absorção UV em relação ao PEBD puro, que apresentou uma baixa absorção de radiação. Os nanocompósito PEe/Ht-N e PEeM/Ht-N absorvem na mesma região (UVC-UVA), sendo que o compatibilizante não modificou de forma significativa a sua absorção. Os resultados indicam que a intercalação do p-aminobenzoato no composto lamelar trimetálico melhora as propriedades de absorção UV ao abranger a região mais prejudicial para compostos orgânicos: 295-385 nm [17].



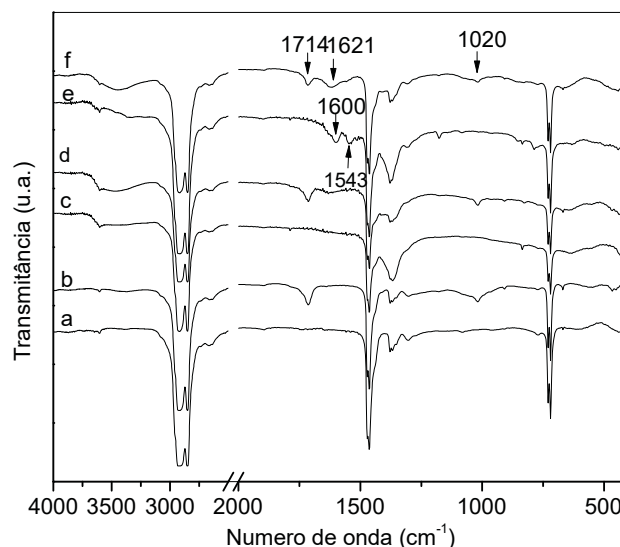
FIGURA 45 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEe/Ht-N 5% (b), PEeM/Ht-N 5% (c), PEeMAB (d), PEeM/Ht-AB 5% (e).



FONTE: O autor (2019).

A FIGURA 46 mostra os espectros de FTIR do PEe e os filmes dos nanocompósitos depois de submetidos ao processo de intemperismo por 300 h. O espectro de FTIR do PEe apresentou bandas de absorção devido as vibrações de tensão da ligação C-H em  $2900$  e  $2844\text{ cm}^{-1}$  e a banda de deformação em  $1463\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento  $\text{CH}_3$  (FIGURA 46-a). O sinal em  $1714\text{ cm}^{-1}$  é referente ao grupamento  $\text{C=O}$  dos produtos de oxidação gerados pelo efeito do envelhecimento acelerado do polímero[52][58]. Outra banda observada em  $1020\text{ cm}^{-1}$  para as amostras envelhecidas de forma acelerada e corresponde aos grupamentos  $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}-)$  presentes nos produtos da oxidação do polímero, sendo que quando essa banda apresenta uma intensidade maior, sua formação também é advinda da deposição de sais na superfície do nanocompósito devido à simulação de efeitos ambientais como a chuva dentro da câmara de intemperismo [17]. A formação de ligações duplas pode acontecer durante a função de cisão das cadeias poliméricas [91]. O nanocompósito PEeM/Ht-AB mostrou duas bandas características do p-aminobenzoato devido a vibração de tensão do  $\text{C=O}$  e o  $\text{C=C}$  do anel aromático da em  $1600$  e  $1543\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [79]. Essas bandas sugerem a presença do composto orgânico no nanocompósito depois do processo de intemperismo por 300 h (FIGURA 46-f).

FIGURA 46 - ESPECTROS DE FTIR DOS FILMES DE PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/Ht-N 5% (c), PEeM/Ht-N 5% 300 h (d), PEeM/Ht-AB 5% (e), PEeM/Ht-AB 5% 300 h (f).



FONTE: O autor (2019).

A análise de bandas mostrou que depois do processo de intemperismo, quando usado o Ht-N como carga no PEeM/Ht-N, foram gerados produtos de oxidação em quantidades similares aos gerados pelo PEe puro. Por outro lado, quando foi utilizado o Ht-AB como carga no PEe, houve uma redução de 75% dos produtos gerados pelo efeito de intemperismo por 300 h (TABELA 18).

TABELA 18 - ÍNDICE DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEeM/Ht-N E PEeM/Ht-AB

Amostra	Índice de carbonila C=O:-CH (u. a.)
PEe	0,05
PEe 300 h	0,36
PEeM /Ht-N 5% 300 h	0,35
PEeM /Ht -AB 5% 300 h	0,10

FONTE: O autor (2019).

Ht-N= $\text{Mg}_{0.17}\text{Zn}_{0.51}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.31}$ ; Ht-AB= $\text{Mg}_{0.18}\text{Zn}_{0.54}\text{Al}_{0.28}(\text{OH})_2(\text{PABA})_{0.28}$

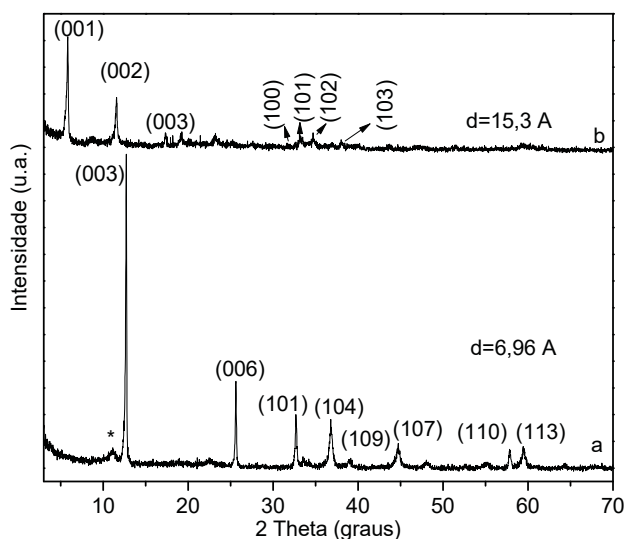
Essa observação é importante porque as reações de oxidação causadas pela exposição de radiação UV é caracterizada pelo incremento da concentração de grupos carbonila. De acordo com Kuria *et al.* esses grupos atacam as ligações nos polímeros reduzindo as cadeias poliméricas e influenciando diretamente nas propriedades mecânicas do material [70].

### 4.3 HIDROXISSAIS LAMELARES

#### 4.3.1 Caracterização do hidroxissal lamelar de cobalto(II)

O difratograma de raios X do HNC<sub>o</sub> mostrado na FIGURA 47-a apresenta um pico de difração com uma distância basal de 6,96 Å, seguido de picos de menor intensidade que podem ser indexados com uma estrutura hexagonal, de acordo com a fase I do hidroxinitrato de cobalto (Co(OH)<sub>2-x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) previamente reportada [76]. A incorporação do nitrato ocorre pela substituição de uma fração de ânions hidroxila [76]. É possível observar um pico alargado de baixa intensidade em 10,96 ° (2θ) que pode ser atribuído a uma pequena intercalação do nitrato numa simetria D<sub>3h</sub>, mostrando uma distância basal de 7,95 Å.

FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DOS COMPOSTOS HNC<sub>o</sub> (a) E HCo-AB (b).



FONTE: O autor (2019).

Depois da troca do nitrato pelo p-aminobenzoato, a distância basal passa para 15,3 Å (FIGURA 47-d). Baseado no fato de que a lamela tem uma espessura de 4,8 Å [22], subtraindo-se esse valor de 15,3 Å, o espaço interlamelar é 10,5 Å e considerando que o comprimento do ânion p-aminobenzoato ao longo do eixo de intercalação é de 6,2 Å, deduz-se que a intercalação do ânion p-aminobenzoato ocorreu provavelmente na forma bicamada de forma interdigitada [21][22].

Como o difratograma de raios X do HNC<sub>o</sub> apresentou um perfil típico de um HDL, para descartar a presença do Co<sup>3+</sup> no composto sintetizado e a possível formação

do HDL monometálico  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , foi realizada uma análise potenciométrica a partir da dissolução do HNCó numa solução de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,449 \text{ mol.L}^{-1}$  (FIGURA 48), sendo que, se houvesse a presença do  $\text{Co}^{3+}$ , este deveria ser reduzido pelo  $\text{Fe}^{2+}$ . Através de uma titulação por retrocesso do possível excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  com o padrão primário  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , acidificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  que oxidaria o ferro presente no sal, foi possível descartar a presença do  $\text{Co}^{3+}$  e portanto verificou-se que a solução somente tinha presença do íon  $\text{Co}^{2+}$  e consequentemente que o HNCó é um HSL e não um HDL. As reações teoricamente esperadas seriam:

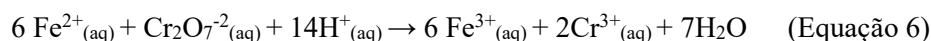
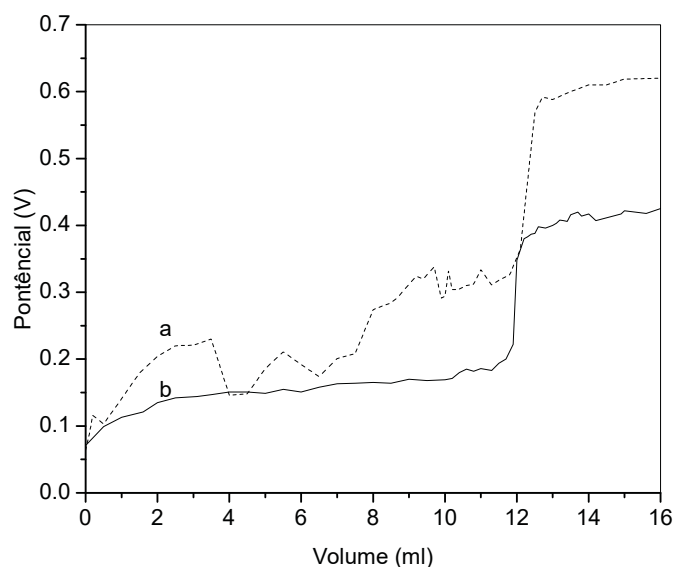


FIGURA 48 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE SULFATO FERROSO AMONICAL ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,449 \text{ mol L}^{-1}$  (BRANCO) (a) E HNCó  $9,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  (b).

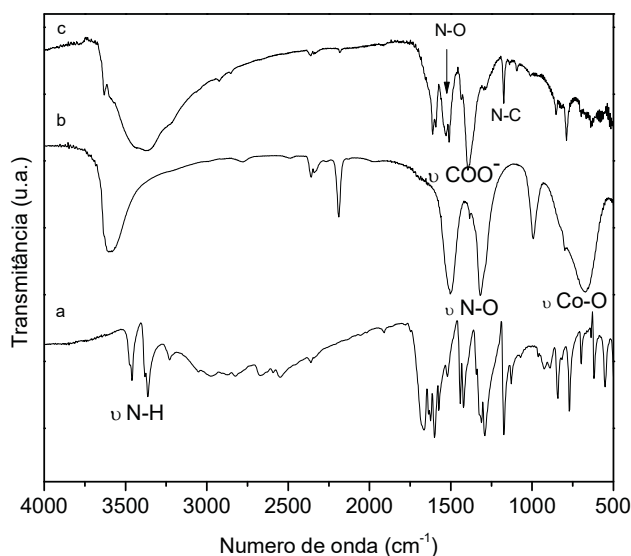


FONTE: O autor (2019).

O espectro de FTIR do HNCó (FIGURA 49-b) apresenta duas bandas localizadas em  $1518$  e  $1303 \text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do nitrato. As bandas próximas de  $1000$ ,  $1340$  e  $1400\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$  indicam a incorporação do  $\text{NO}_3^-$  em uma simetria  $\text{C}_2\text{V}$ , razão pela qual a distância basal é menor do que a prevista [76][92][93]. A banda localizada em  $3580 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de tensão do  $\text{OH}^-$  das moléculas de água intercaladas, ou das hidroxilas da estrutura lamelar.

O espectro de FTIR do HCo-AB (FIGURA 49-c) apresenta a banda de estiramento do OH<sup>-</sup> em 3378 cm<sup>-1</sup>. Esta banda se sobrepõe com as bandas da amina do composto orgânico. A intercalação do p-aminobenzoato é também verificada pela presença da banda em 1184 cm<sup>-1</sup> referente à ligação N-C no anel aromático [9]. A banda alargada de baixa intensidade localizada em 1384 cm<sup>-1</sup> sugere que nem todo o nitrato foi substituído pelo ânion do PABA.

FIGURA 49 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNC<sub>o</sub> (b), HCo-AB (c).



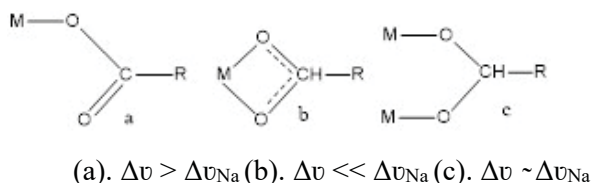
FONTE: O autor (2019).

O p-aminobenzoato apresenta duas bandas atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do ânion carboxilato (C-O) localizadas em 1533 e 1409 cm<sup>-1</sup> com um  $\Delta\nu$  (delta) próximo de 130 cm<sup>-1</sup>. De acordo com a literatura [92], o grupo funcional carboxilato, que é o que interage com as lamelas, apresenta duas bandas que correspondem ao estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{ass}}$ ) e ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{s}}$ ). A separação entre as duas bandas (delta  $\Delta\nu = (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ ) é usualmente utilizada para determinar a coordenação do ânion orgânico ao metal localizado na matriz lamelar, usando como referência o  $\Delta\nu$  do sal de sódio do respectivo ácido (FIGURA 50).

Um valor de  $\Delta\nu$  maior que a referência indica uma coordenação monodentada, se o valor do  $\Delta\nu$  é significativamente menor à referência, a coordenação será bidentada, enquanto valores próximos à referência indicam a formação de uma ponte entre dois centros metálicos [92]. O valor de delta entre as bandas do C-O é 160 cm<sup>-1</sup>, maior do que no p-aminobenzoato, indicando que o carboxilato estaria coordenado ao metal

utilizando um oxigênio (coordenação monodentada) [9]. Este resultado vai de encontro com as medidas de difração de raios X, pois se o p-aminobenzoato está coordenado através de um oxigênio, o ânion deveria formar um ângulo de 120 °C na região interlamelar.

FIGURA 50 – POSSÍVEIS FORMAS DE COORDENAÇÃO DO ÂNION CARBOXILATO COM O CENTRO METÁLICO, TENDO COMO REFERÊNCIA O  $\Delta v$  DO P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO. COORDENAÇÃO MONODENTADA (a), BIDENTADA (b) E FORMAÇÃO DE UMA PONTE ENTRE DOIS CENTROS METÁLICOS (c).



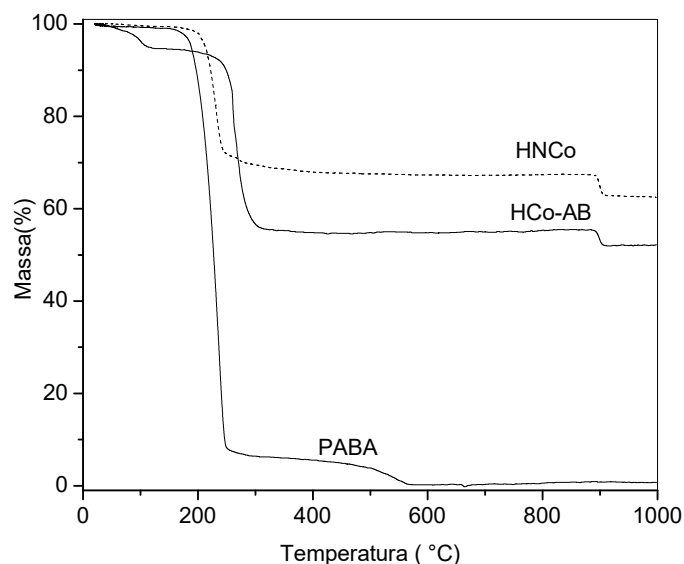
FONTE: Adaptado de NAKAMOTO, K. (1986)[92].

A curva de análise termogravimétrica mostrou que a molécula orgânica melhora sua estabilidade térmica quando seu ânion foi intercalado na estrutura lamelar do HSL (FIGURA 51). A medida de TGA do HnCo (FIGURA 52-a) mostrou um pico endotérmico em 222 °C devido à decomposição do material (perda de massa 32,73% em 700 °C) e geração do  $Co_3O_4$ . O último evento de tipo endotérmico foi observado em 900 °C devido à formação do CoO (perda de massa de 4,92%). O teor de resíduos em 1000 °C foi de 62,81% (62,67% em base seca desde a perda de massa em 130 °C devido à perda de umidade de 0,52%). Como nem todo o  $Co_3O_4$  foi convertido em CoO, a comparação dos dados experimentais foram realizados até 700 °C. O valor previsto do resíduo de  $Co_3O_4$  (66,92% em base seca) para a fórmula  $(Co(OH)_{1.4}(NO_3)_{0.6})$  é próximo do valor obtido (67,28% em base seca) com um desvio de 0,5% [76].

O perfil de decomposição térmica do HCo-AB (FIGURA 52-b), mostrou três eventos na curva DSC com máximos em 107, 303 e 901 °C. O primeiro evento do tipo endotérmico mostrou uma perda de massa de 5,34% em 130 °C devido à perda das moléculas de água fisissorvida ou intercalada. O segundo evento se encerra próximo de 600 °C (perda de massa de 45,15% e 47,70 em base seca), atribuído à oxidação da matéria orgânica e associado a um pico exotérmico centrado em 260 °C. O último evento finaliza entre 800 e 940 °C devido à oxidação do  $Co_3O_4$  a CoO. O teor de resíduos em 1000 °C foi de 52,16% (55,10% em base seca), este valor é próximo do esperado de 55,65% para o CoO (desvio de 1%), previsto para a fórmula

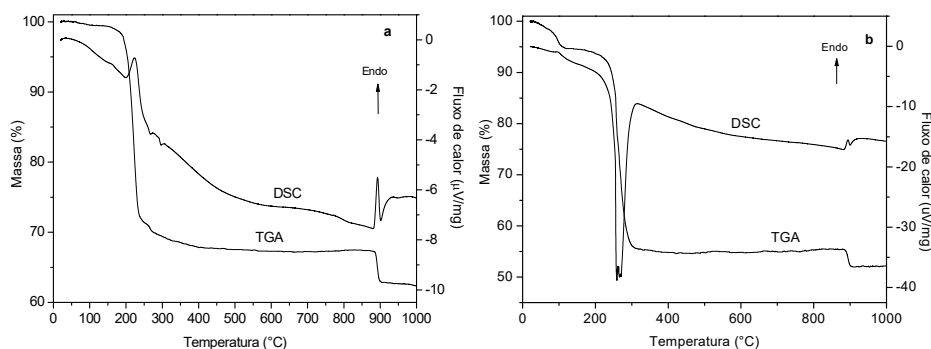
$(\text{Co}(\text{OH})_{1.6}(\text{PABA})_{0.4})$ . O erro foi atribuído a trações de nitrato retido entre as lamelas, não computada nos cálculos, como indicado no espectro de FTIR (FIGURA 49-c).

FIGURA 51 - CURVAS DE TGA DO PABA, HNCó E HCo-AB.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 52 - CURVAS DE TGA/DSC DO HNCó (a) E HCo-AB (b).



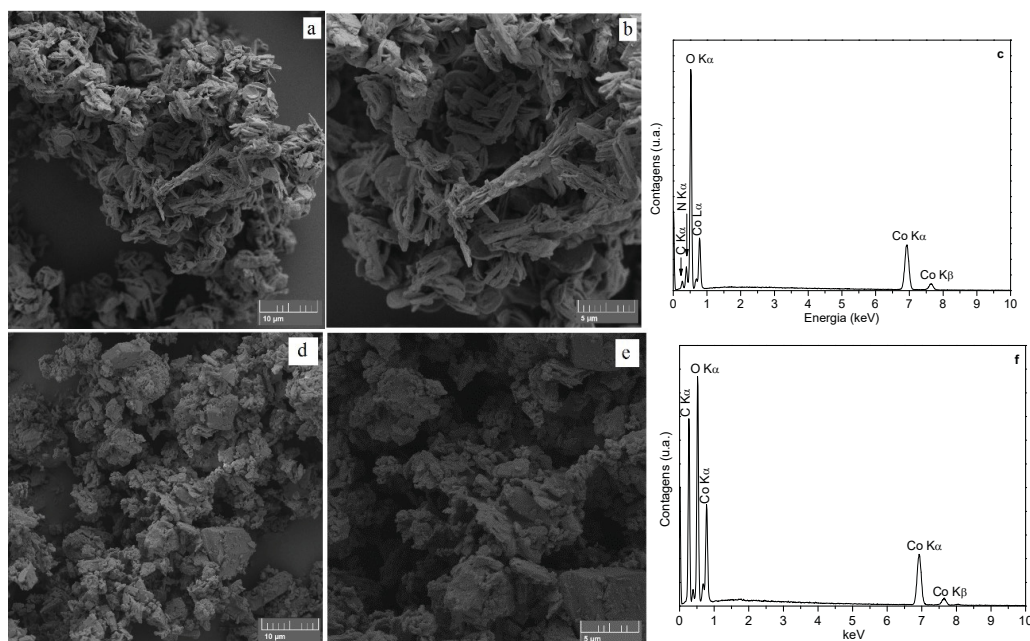
FONTE: O autor (2019).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram diferenças na morfologia dos HSL sintetizados, as partículas de HNCó apresentam uma morfologia em forma de agulhas (FIGURA 53-a,b) enquanto que o HCo-AB apresenta estruturas aglomeradas (FIGURA 53-d,e). O espectro de EDS para o HNCó (FIGURA 53-c) indicou a presença de Co, N e O na estrutura com alguma contaminação de C. Por outro lado, o espectro EDS do HCo-AB (FIGURA 53 55-f) indica uma pequena banda devido

à presença do N, e um aumento na intensidade do pico referente ao carbono pela presença do p-aminobenzoato na estrutura.

A microscopia eletrônica de transmissão (FIGURA 54) mostrou partículas na forma de lamelas, este perfil foi corroborado pelas medidas de SAED para cristais alojados na direção do plano (001), que indicam a estrutura de uma projeção hexagonal de acordo com a literatura [94][95]. As medidas de SAED indicam que o HNC<sub>o</sub> apresenta uma estrutura mais cristalina que o HCo-AB, este último apresentou uma região amorfa próxima dos anéis centrais devido a presença do p-aminobenzoato intercalado (FIGURA 54). Através do SAED, para o HNC<sub>o</sub> foram determinados os parâmetros de rede ( $a = b = 3,18 \text{ \AA}$ ). Depois da troca do nitrato pelo p-aminobenzoato, uma célula do tipo  $a\sqrt{3}/2 \times a\sqrt{3}/2$  foi observada no SAED do HCo-AB (FIGURA 54-c) ( $a' = b' = 2,75 \text{ \AA}$ ), que corresponde à distância do plano (110). O valor do parâmetro de rede é um múltiplo do valor encontrado para o HNC<sub>o</sub>, isto poderia indicar que a estrutura mantém um ordenamento cristalino similar ao material precursor.

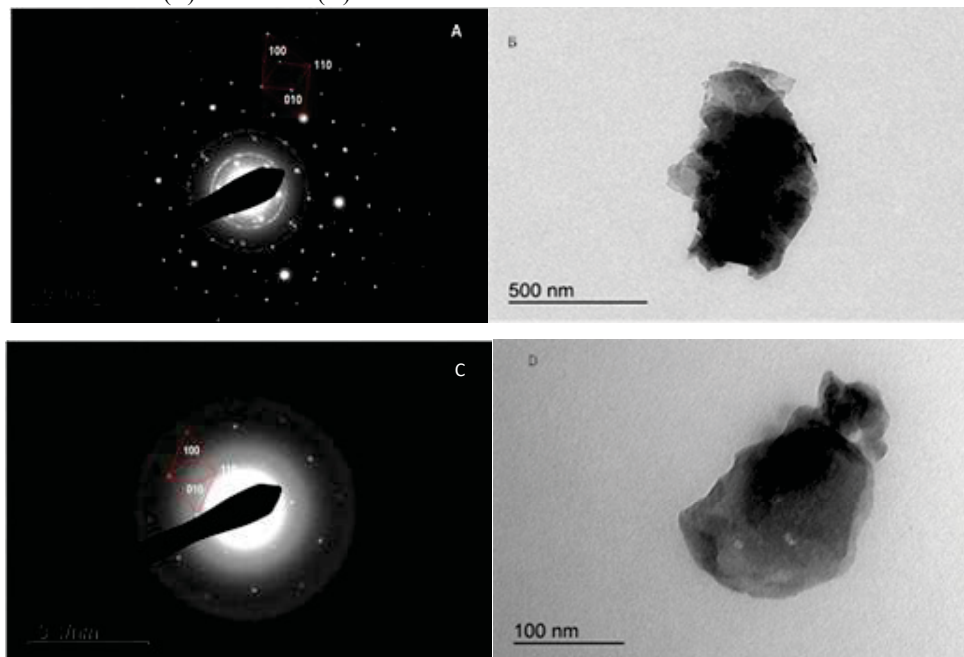
FIGURA 53 - IMAGENS DE MEV DO HNC<sub>o</sub> (a, b) E HCo-AB (d, e). ESPECTRO DE EDS DO HNC<sub>o</sub> (c) E HCo-AB (f).



FONTE: O autor (2019).



FIGURA 54 - ESPECTRO DE SAED DO HNC<sub>o</sub> (A) E HCo-AB (C). IMAGENS DE MET DO HNC<sub>o</sub> (B) E HCo-AB (D).



FONTE: O autor (2019).

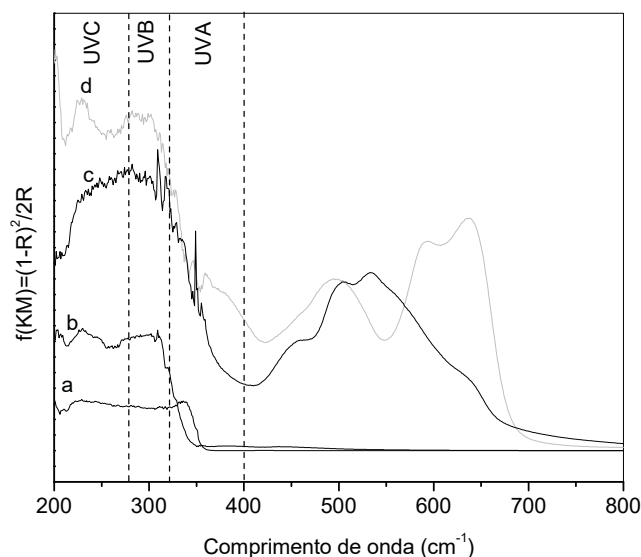
Os Espectros de DRUV-Vis dos hidroxissais e o p-aminobenzoato são mostrados na FIGURA 55. No p-aminobenzoato é possível encontrar os grupos funcionais carbonila e amino, os quais apresentam elétrons não compartilhados nos átomos de nitrogênio e oxigênio, permitindo transições eletrônicas entre 285 e 300 nm. As ligações duplas localizadas no anel aromático também contribuem com absorções próximas dos 300 nm na região UV. Este material apresentou uma cor roxa.

Para o HNC<sub>o</sub>, o espectro DRUV-Vis mostrou máximos de absorção em 273 nm, com uma ampliação da região UVA, e três máximos de absorção centralizados em 455, 502 e 535 nm na região visível (FIGURA 55-b). Estas bandas de absorção são atribuídas às transições internas *d-d* do Co(II) observadas na região visível, e que, em uma geometria octaédrica, são originadas pelas transições  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  e em uma tetraédrica pela transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow T_1(P)$ , na região entre 460-520 nm ou 550-750 nm, respectivamente [96]. O material apresentou uma coloração verde.

O espectro DRUV-Vis do HCo-AB (FIGURA 55-d), mostrou uma ampliação nas regiões de absorção, abrangendo as regiões entre o UVC e UVA. O HCo-AB mostrou máximos de absorção localizados em 226, 286 e 346 e 358 nm devido as transições  $\pi-\pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  da molécula intercalada, e máximos de absorção em 589 e 637 nm na

região do visível. Estas transições também podem ser atribuídas à transição dos elétrons do ligante nas vacâncias dos orbitais  $\sigma$ - ou  $\pi^*$  localizados no átomo metálico central [96].

FIGURA 55 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINO BENZÓICO (a), P-AMINO BENZOATO DE SÓDIO (b), HNC<sub>o</sub> (c) E HCo-AB (d).

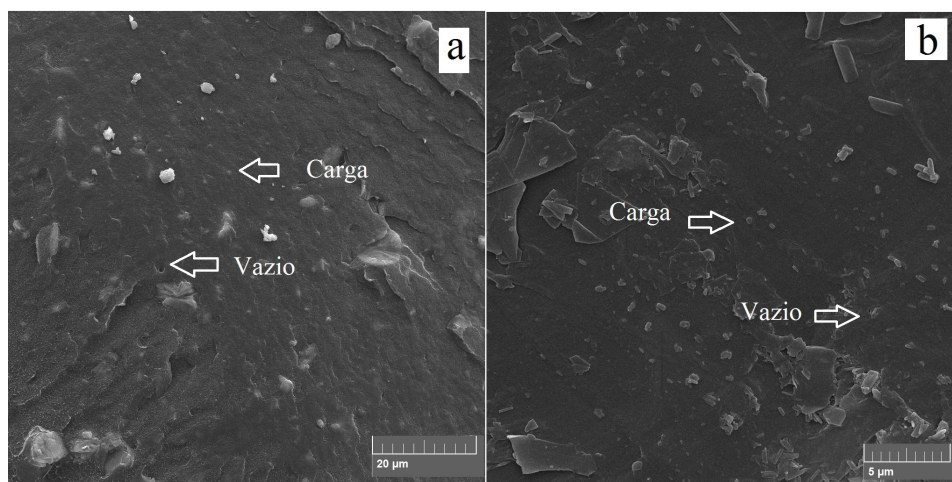


FONTE: O autor (2019).

#### 4.3.1.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidroxissal lamelar de cobalto(II), polietileno (exxonmobil) e anidrido maleico

As morfologias dos nanocompósitos com 5% de carga analisados por MEV são mostradas na FIGURA 56. As cargas lamelares estão dispersas no nanocompósito, tanto para o HSL intercalado como o não intercalado com o p-aminobenzoato de sódio. O PEeM/HNC<sub>o</sub> apresenta uma dispersão pobre da carga devido aos maiores tactóides que estão incorporados no polímero, já a carga HCo-AB gera aglomerados menores no PEe. A interação entre a matriz e o HSL é evidenciada pelos vazios que são produzidas, uma vez que as depressões geradas no nanocompósito são devido à segregação de partículas ricas de material lamelar as quais são arrancadas do sistema. Estas partículas estão incorporadas na matriz do PEe, como observado nas imagens de maior ampliação na FIGURA 56, onde são indicadas com setas as partículas e os vazios deixadas após serem arrancadas.

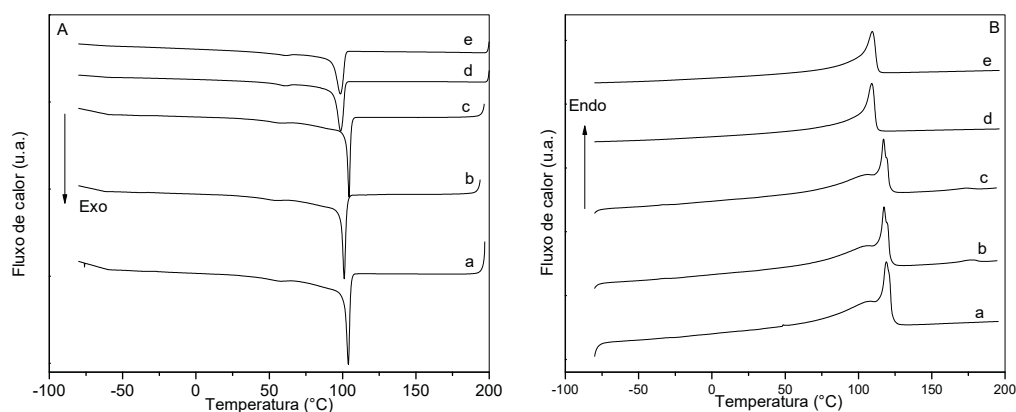
FIGURA 56 - IMAGENS DE MEV DO PEeM/HCo-AB 5% (A); PEeM/HNCo 5% (B). AMPLIAÇÃO DE 10 kx



FONTE: O autor (2019).

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (FIGURA 57) mostraram que, em relação ao valor obtido para o PEe, as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) de fusão ( $T_m$ ) do polietileno na presença do MSA diminuíram quando o HNCo e HCo-AB foram introduzidos no material para a obtenção do nanocompósito.

FIGURA 57 - CURVAS DE DSC DOO PEe (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeAB (b), PEeMAB (c) PEeM/HNCo 5% (d) E PEeM/HCo-AB 5%(e). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B).



FONTE: O autor (2019)

As entalpias de cristalização e fusão também diminuíram (TABELA 19), indicando a interação entre a carga e a matriz após da diluição, conforme citado anteriormente no texto. Fazendo uma conta simples podemos observar que no caso do PEe ( $\Delta H_c = 137 \text{ Jg}^{-1}$ ), quando multiplicado pelo teor de polímero de 95%, gera um valor

de  $130,15 \text{ Jg}^{-1}$ , muito próximo do observado para os nanocompósitos (PEeM/HNCo 5% =  $128,9 \text{ Jg}^{-1}$  e PEeM/HCo-AB 5% =  $129 \text{ Jg}^{-1}$ ).

TABELA 19 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DO PEe E DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO HNCo 5% E HCo-AB 5% ATRAVÉS DA ANÁLISE DE DSC.

Compósito	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )	$\Delta H_m$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )
PEe	106,8 (101.5*)	107,5;109,4 (102.2;103.9*)	-137,0 (-130,2*)	136,3 (129.5*)
PEeAB	106,7;61,3	107,4;118,7;177,5	-124,4	126,6
PEeMAB	107,2;62,3	107,9;118,8	-126,9	128,4
PEeM/HNCo 5%	98,4;61,8	109,9	-128,9	129,5
PEeM/HCo-AB 5%	98,4;61,8	110,1	-129,0	129,7

FONTE: O autor (2019).

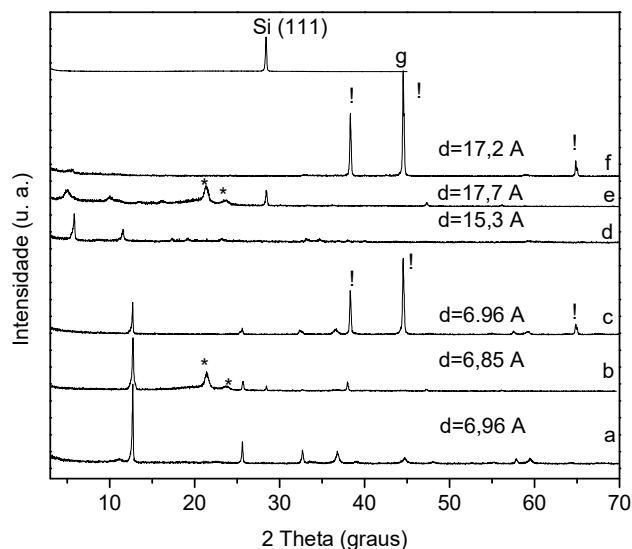
\*Correção pela diluição do PEBD no nanocompósito

Para investigar se os HSL preservam a sua estrutura depois da obtenção dos nanocompósitos, foram preparados filmes de PEe usando uma proporção de 5% do HNCo e HCo-AB (carga lamelar), os quais foram avaliados por difração de raios X. Amostras de pó foram aquecidas a  $190^\circ\text{C}$  por 5 min simulando as condições de extrusão utilizadas na preparação dos cordões e dos filmes poliméricos. Os picos de difração atribuídos aos planos cristalográficos (110) e (200) do polietileno que são observados na região de  $20$  a  $25^\circ$  em  $2\theta$ , se mantêm presentes depois de produzidos os nanocompósitos (FIGURA 58-d, e) (indicado por \*).

Como observado, o HNCo preserva sua estrutura depois de incorporado no PEe (FIGURA 58-b), mas o HCo-AB apresenta alargamento e deslocamentos dos picos para menores ângulos, indicando uma expansão da região interlamelar (FIGURA 58-d, e). A nova fase presente no nanocompósito PEeM/HCo-AB apresenta uma distância basal de  $17,7 \text{ \AA}$  (FIGURA 58-e, f), indicando um aumento de  $2,4 \text{ \AA}$  em relação aos  $15,3 \text{ \AA}$ .

Devido ao alto grau de ramificação das cadeias poliméricas no PE, a intercalação das cadeias simples do polímero é improvável, o aumento na distância basal foi atribuído a um rearranjo do p-aminobenzoato devido ao aquecimento durante o processo de extrusão/injeção. Este tratamento mostrou que o material provavelmente começa a se delaminar, de modo que o pico localizado no ângulo  $2\theta = 5,27^\circ$  é menos intenso, essa diminuição na intensidade da reflexão (001) se torna mais difusa. Com o intuito de analisar o efeito da temperatura no composto orgânico no HCo-AB foi realizado um tratamento térmico.

FIGURA 58 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNC<sub>o</sub> (a), PEeM/HNC<sub>o</sub> 5% (b), HNC<sub>o</sub> A 190 °C (c) HCo-AB (d), PEeM/HCo-AB 5% (e), HCo-AB A 190 °C (f), E Si UTILIZADO COMO PADRÃO INTERNO (g). \*= PEBD, != ALUMÍNIO DO PORTA-AMOSTRAS.

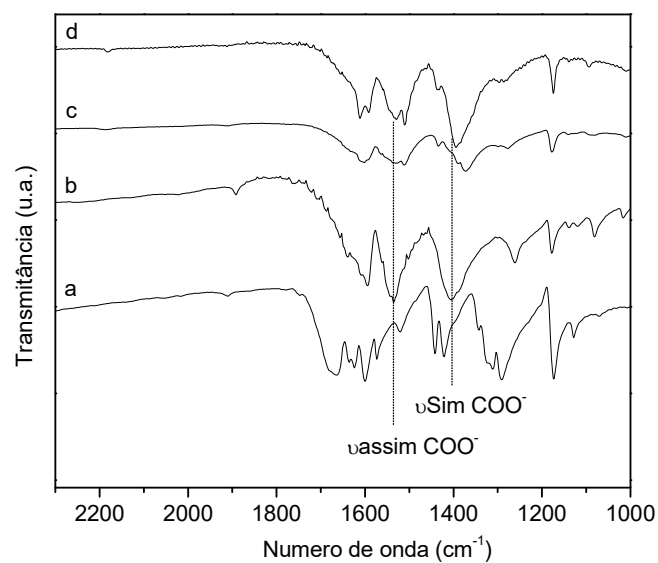


FONTE: O autor (2019).

Depois do tratamento térmico em uma mufla a 190 °C, o espectro de FTIR do HCo-AB (FIGURA 59) mostrou um pequeno deslocamento das bandas do carboxilato. As bandas assimétrica e simétrica apresentaram um delta próximo ao p-aminobenzoato ( $134 \text{ versus } 130 \text{ cm}^{-1}$ ), sendo uma indicação da possibilidade do C-O estar formado uma ponte entre dois metais, o que modificaria a distância basal do composto pelo novo posicionamento do ânion orgânico intercalado [9].

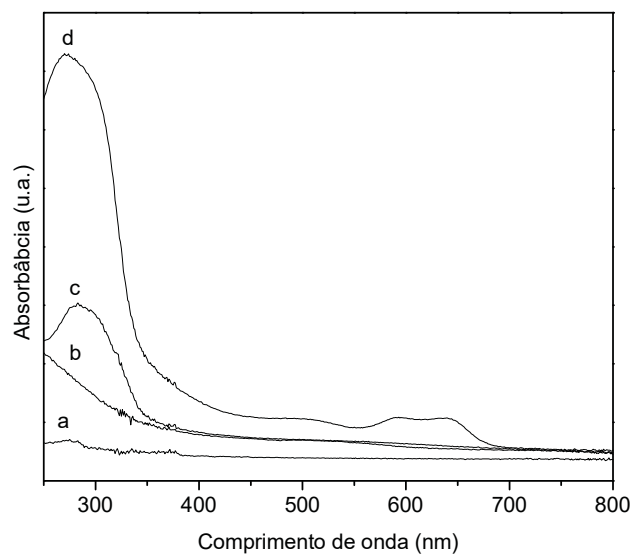
A absorção na região do UV-Vis do polímero mostrou uma baixa intensidade quando comparado com os nanocompósitos depois da dispersão dos HSL (FIGURA 60-a). O PEe apresenta um máximo de absorção em 274 nm, sendo capaz de absorver na região entre 400-250 nm. Para efeito de comparação foi adicionado o ácido p-aminobenzóico no PEe (FIGURA 60-c) na mesma proporção do que as cargas lamelares, mostrando uma maior abrangência da região de absorção pela introdução do absorvedor. Quando analisados os compostos de interesse, foi observado um aumento da região na qual absorve radiação devido à presença dos HSL na matriz polimérica. Sendo assim, o nanocompósito PEe/HCo-AB mostrou uma absorção máxima em 276 nm com um ombro em 591 nm na região do visível, abrangendo uma região mais ampla do que o polímero puro.

FIGURA 59 - ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HCo-AB(c) E HCo-AB a 190 °C (d).



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 60 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEeM/HNCo 5% (b), PEeAB (c) E PEeM/HCo-AB 5% (d).



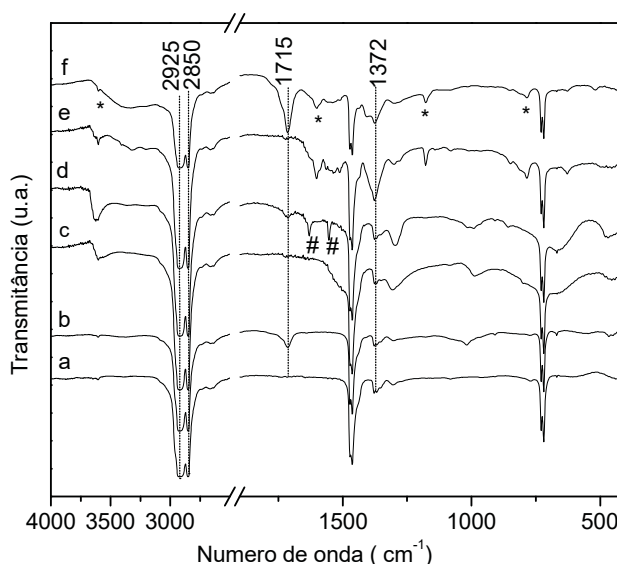
FONTE: O autor (2019).

Para avaliar o efeito da radiação UV nos nanocompósitos poliméricos, os mesmos foram submetidos a um ensaio de intemperismo simulando as condições ambientais nas quais o material poderia ser exposto durante seu uso.

Os espectros de FTIR do PEe e dos nanocompósitos antes e após do ensaio de intemperismo por 300 h (FIGURA 61) mostraram mudanças na região entre 1000 e 300  $\text{cm}^{-1}$ . Essas mudanças estão relacionadas com a banda localizada em 1715  $\text{cm}^{-1}$  devido aos grupamentos carbonila presentes em compostos gerados pela oxidação do polímero, produtos como aldeídos, ésteres, grupos de ácidos carboxílicos e  $\gamma$ -lactonas [17].

Esta banda foi observada nos nanocompósitos envelhecidos artificialmente. Por outro lado, a banda em 1370  $\text{cm}^{-1}$  devida a ligação C-O do grupo carboxilato, assim como as bandas em 3260, 1560, 1173 e 786  $\text{cm}^{-1}$ , indicam que o HCo-AB manteve-se presente no nanocompósito após o intemperismo (indicadas por \*) (FIGURA 61-f).

FIGURA 61 - ESPECTROS DE FTIR DO PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HNCo 5% (c), PEeM/HNCo 5% 300 h (d) PEeM/HCo-AB 5% (e), E PEeM/HCo-AB 5% 300 h (f). \*-BANDAS ATRIBUÍDAS AO HCo-AB. # = C=C.

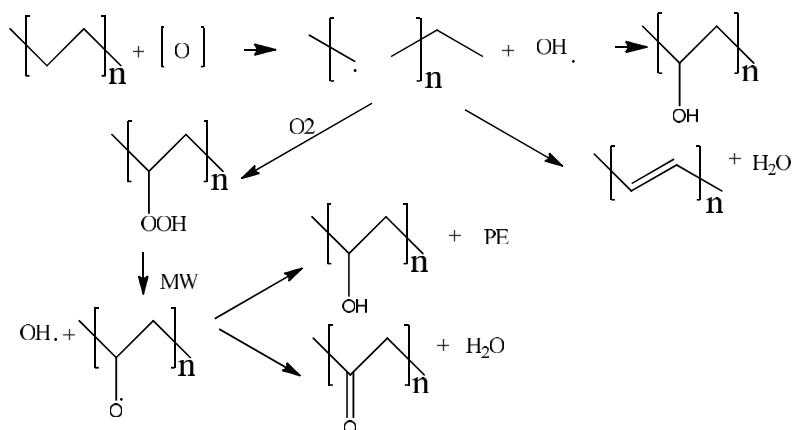


FONTE: O autor (2019).

No PEeM/HNCo 5% (FIGURA 61-c) são observadas duas bandas em 1630 e 1554  $\text{cm}^{-1}$  (indicada por #), as quais foram atribuídas à dupla ligação C=C formadas pelo intemperismo [70][76][79][97]. Essas bandas não são observadas no FTIR do PEe antes ou depois do intemperismo, e são observadas como ombros no PEeM/HCo-AB 5% sugerindo diferentes mecanismos de degradação para o PEe que estão em competição entre os processos de oxidação e reticulação após a incorporação do HNCo e HCo-AB (FIGURA 62) [17][98][99]. Nestes processos o oxigênio que entra em contato com o polímero, na presença da radiação, abstrai um hidrogênio do polietileno

formando radicais livres de hidróxido e polietileno. Este último pode reagir subsequentemente com oxigênio para formar hidroperóxidos de polietileno que se decompõem para gerar os grupamentos hidroxila ou a carbonila, na cadeia polimérica [99].

FIGURA 62 - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO PARA O PEBD: PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E RETICULAÇÃO.



FONTE: Adaptado de Roy [105].

O efeito do intemperismo nos filmes poliméricos foi avaliado através do índice de carbonila [17]. A banda do grupamento carbonila localizada em  $1715\text{ cm}^{-1}$  foi relacionada com os produtos de oxidação do polímero gerados pelo efeito do intemperismo, e a banda da ligação C-H do PEE localizada em  $1463\text{ cm}^{-1}$  foi usada como parâmetro de comparação. As razões entre as áreas das bandas podem ser observadas na TABELA 20.

TABELA 20 - ÍNDICE DE CARBONILA ( $1715:1463\text{ cm}^{-1}$ ) DO PEE/HNCo E PEE/HCo-AB

Amostra	Índice de carbonila C=O:-CH (u. a.)
PEE	0,045
PEE 300 h	0,36
PEE/HNCo 5% 300 h	0,12
PEE/HCo-AB 5% ,300 h	0,90

FONTE: O autor (2019).

HNCo=  $(\text{Co}(\text{OH})_{1,4}(\text{NO}_3)_{0,6})$ ; HCo-AB=  $(\text{Co}(\text{OH})_{1,6}(\text{PABA})_{0,4})$ .

Como observado para o caso do PEE/HCo-AB, depois do envelhecimento acelerado por 300 h, houve um aumento nos produtos de oxidação gerados em relação



ao PEE submetido às mesmas condições do intemperismo, evidenciando que o HCo-AB acelera o processo de degradação do polímero devido a presença de íons livres de cobalto na estrutura do polímero, atuando como catalisador da reação. Segundo Babetto *et al.* Os metais de transição como o cobalto participam na decomposição dos hidroperóxidos, acelerando o processo oxidativo de degradação, promovido pelos estados de transição do metal. [91].

Atualmente, fundamentado no conceito de “produto ambientalmente correto”, o mercado oferece opções de aditivos (pró-degradantes) que atuam no sentido contrário ao prolongamento da vida útil de produtos poliméricos sem comprometer suas propriedades, ajudando a degradar o material por biodegradação até apresentar uma massa molar inferior de 500 Dalton para serem assimilados pelos microrganismos, agentes como o permanganato de potássio, persulfato de potássio e peróxido de benzoila podem ser citados como exemplo. Para promover a degradação abiótica, metais como manganês, cobalto e ferro são os principais constituintes dos aditivos pró-degradantes, denominados de aditivos “oxi-bio”, comumente utilizados em produtos com ciclos de vida curtos e destino pós-consumo incertos [91][100]. Quanto aos tipos de polietileno, a degradação oxidativa está na ordem PEBD > PELBD > PEAD.

Por outro lado, apesar da geração dos grupamentos C=C na presença do HNC<sub>o</sub>, o nanocompósito PEE/HNC<sub>o</sub> apresentou uma redução próxima a 67% da relação C=O/-CH, indicando que o HNC<sub>o</sub> atua com protetor sobre a oxidação do polímero. A razão de porque o HNC<sub>o</sub> com a mesma composição lamelar inibe a formação de grupos carbonila após do intemperismo deve ainda ser avaliado com maior profundidade.

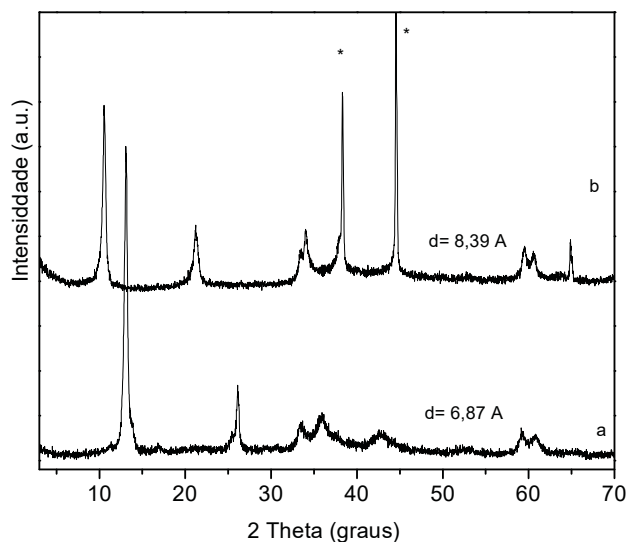
#### 4.3.2 Caracterização do hidroxissal lamelar de níquel(II)

O difratograma do composto HNNi (FIGURA 63) apresenta um pico intenso seguido de picos com menor intensidade e a distância basal calculada a partir da lei de Bragg foi 6,87 Å [29]. De acordo com Rajamathi *et al.*, uma menor distância basal pode ser relacionada à ligação do nitrato diretamente ao metal [76]. Depois da troca do nitrato pelo p-aminobenzoato, o composto apresentou distância basal de 8,39 Å.

O espectro de FTIR do HNNi (FIGURA 64-b), apresenta uma banda de absorção intensa em 3234 cm<sup>-1</sup> referente ao grupamento O-H da estrutura lamelar, uma absorção em 1355 cm<sup>-1</sup> que corresponde ao nitrato, e em 994 cm<sup>-1</sup> a banda  $\nu_2$  referente à ligação N-O [29]. Uma banda de baixa intensidade é observada em 1310 cm<sup>-1</sup> atribuída ao íon

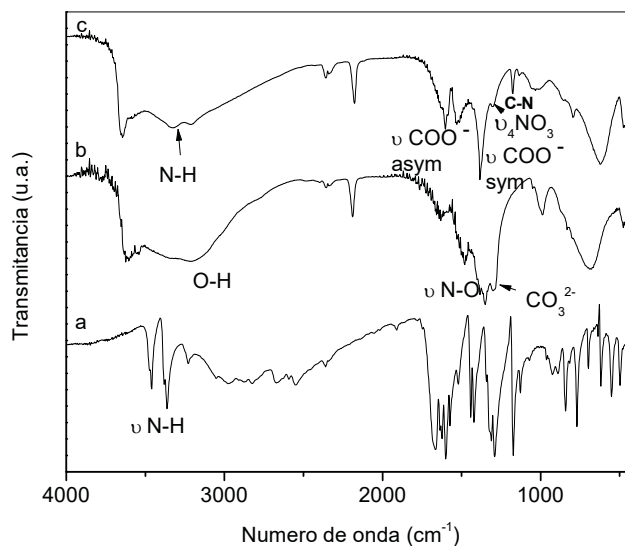
carbonato. No espectro do HNi-AB (FIGURA 64-c) diferentes bandas indicam a intercalação do p-aminobenzoato.

FIGURA 63 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNNi (a) E HNi-AB (b). \*= REFLEXÃO DO PORTA MOSTRAS DE ALUMÍNIO.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 64 - ESPECTRO DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNNi (b) E HNi-AB (c).



FONTE: O autor (2019).

As bandas observadas em 3429 e 3345  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao grupamento OH e à deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento N-H das aminas primárias,

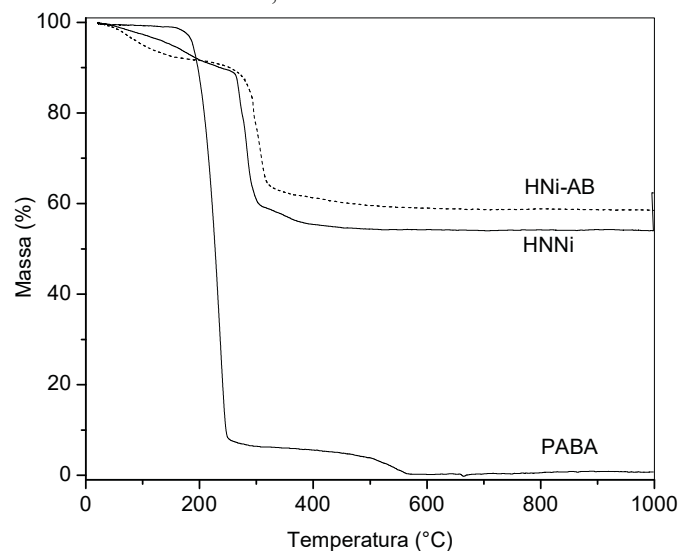
respetivamente. As bandas de deformação N-H estão próximas de 1650 e 1570  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1560 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  estão as bandas características do estiramento assimétrico e simétrico do grupamento C-O ( $\Delta\nu = 166 \text{ cm}^{-1}$ , coordenação monodentada). Em 1061  $\text{cm}^{-1}$  é observada a banda atribuída ao anel aromático e a banda em 1175  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se à ligação N-C no anel aromático. Uma banda devida ao íon nitrato observa-se em 1307  $\text{cm}^{-1}$  [101].

Quando comparadas as curvas de TGA do HSL com e sem a presença do p-aminobenzoato (FIGURA 65 e 66), é possível observar o aumento da estabilidade do PABA de cerca de 100 °C, após a intercalação no composto lamelar. A curva de análise termogravimétrica referente ao HSL HNNi (FIGURA 66-A) apresenta três eventos endotérmicos. O primeiro com perda de massa do 8,69% entre o 0 e 207 °C, ocorre pela perda de moléculas de água fisissorvidas e da região interlamelar. O segundo evento com um máximo de 281 °C, e está associado à decomposição e desidroxilação das lamelas na estrutura do hidroxissal, (perda de massa 42,75%). O último evento está relacionado com a formação do NiO. Os dados permitem inferir que a fórmula que mais se adequa ao composto analisado seria  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,3}(\text{NO}_3)_{0,7}$ . Considerando a fase anidra em 207 °C, o teor de resíduos de 54,02% (base seca 59,13%), o teor de resíduos previsto foi de 60,13% com um desvio de 1,6%. O desvio é atribuído à dificuldade na determinação da temperatura na qual o sólido apresenta uma estrutura anidra. A determinação da perda de massa referente à umidade foi de 6,36%, valor que esta dentro do intervalo de 3-11% reportado na literatura para o HSL de níquel [101]. Embora no presente trabalho não tenha sido realizada a análise elementar (CHN), esta permitiria determinar com maior precisão a quantidade de hidroxilas e nitrato presente na estrutura do HSL.

Na curva de TGA do HNi-AB, entre 0 e 187 °C (FIGURA 66-A, C) o composto apresenta dois eventos endotérmicos sucessivos devido à água fisissorvida e localizada no espaço interlamelar. Na região de 200-370 °C o evento é devido à desidroxilação da estrutura e, na sequência, acontece a oxidação do material (perda de massa de 38,17%). Com a informação determinada através da curva de TGA, a fórmula prevista para a estrutura seria  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,76}(\text{PABA})_{0,22}(\text{NO}_3)_{0,02}$ . O teor de resíduo de 58,51% (em base seca de 63,88%), está próximo do resíduo esperado de 62,22%, com um desvio de 2,66%. A diferença observada no teor de hidroxila foi atribuída ao efeito do processo hidrotermal utilizado para intercalar o p-aminobenzoato, uma vez que o HNNi poderia

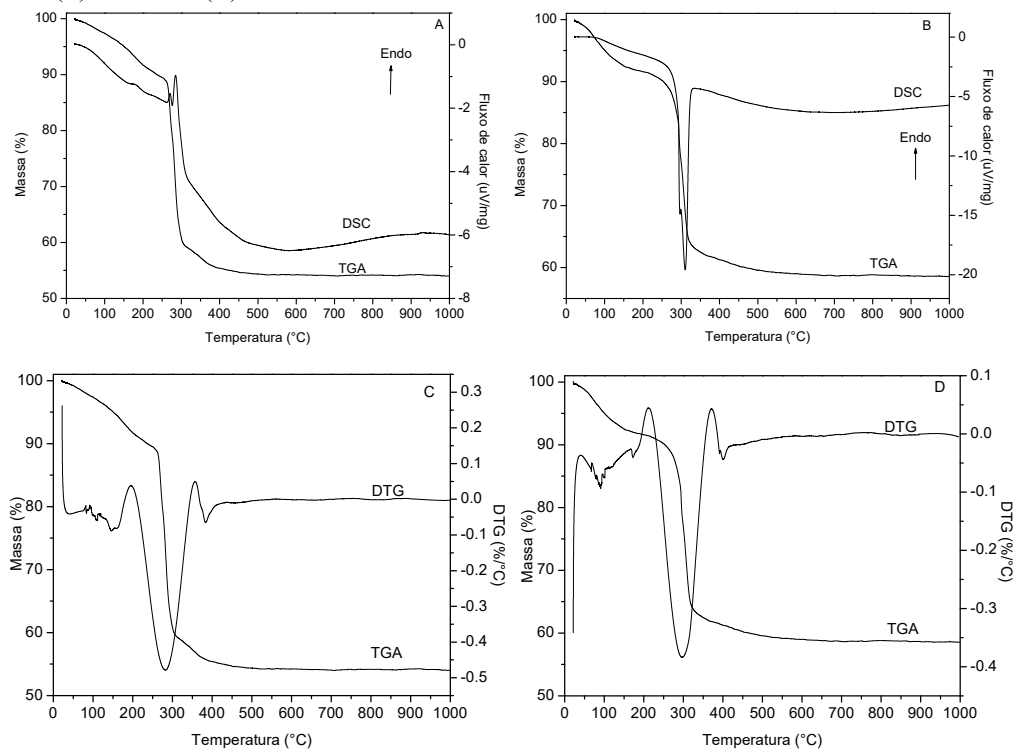
se enriquecer com grupamentos OH após a aplicação de temperaturas elevadas no reator de teflon.

FIGURA 65 - CURVAS DE TGA DO PABA, HNNi e HNi-AB.



FONTE: O autor (2019).

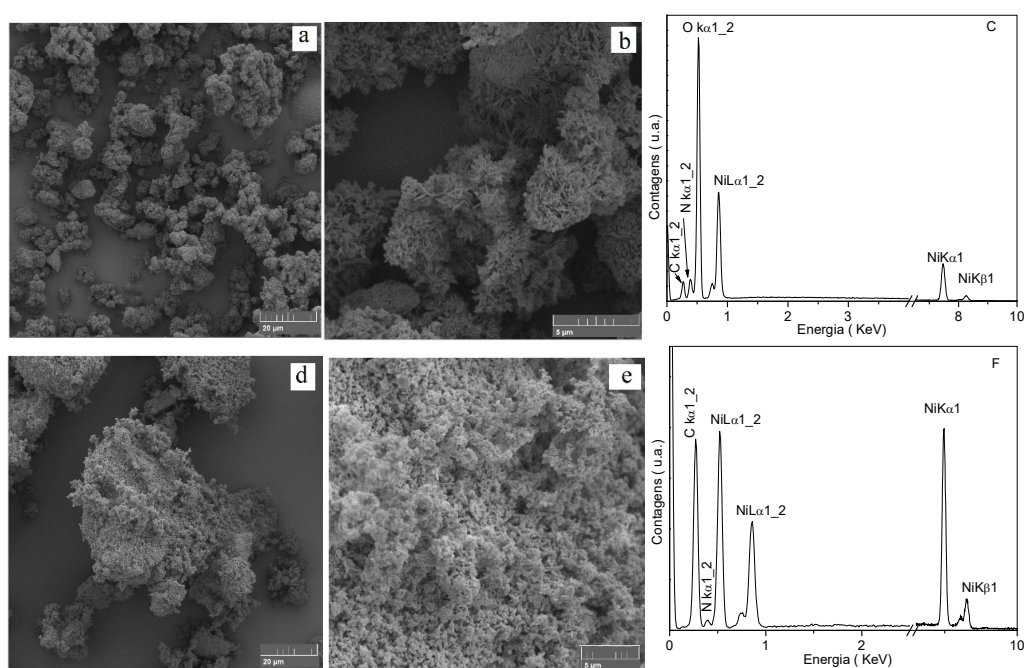
FIGURA 66 - CURVAS DE TGA/DSC DO HNNi (A) E HNi-AB (B). CURVAS DE TGA/DTG DO HNNi (C) E HNi-AB (D).



FONTE: O autor (2019).

As imagens obtidas por MEV do HNNi e HNi-AB (FIGURA 67) mostraram que a morfologia dos materiais é similar, apresentando aglomerados compactos de partículas, típicas para um composto lamelar. Os espectros de EDS evidenciam a presença do Ni e O e uma pequena contaminação de carbono no HNNi, sendo consistente com o espectro de FTIR (FIGURA 67-C). Por outro lado, de forma qualitativa, o aumento na intensidade do pico do carbono para o HNi-AB é atribuído à presença da espécie orgânica intercalada na estrutura lamelar (FIGURA 67-F).

FIGURA 67 - IMAGENS DE MEV DO HNNi (A, B) E HNi-AB (D, E). ESPECTRO DE EDS DO HNNi (C) E HNi-AB (F).



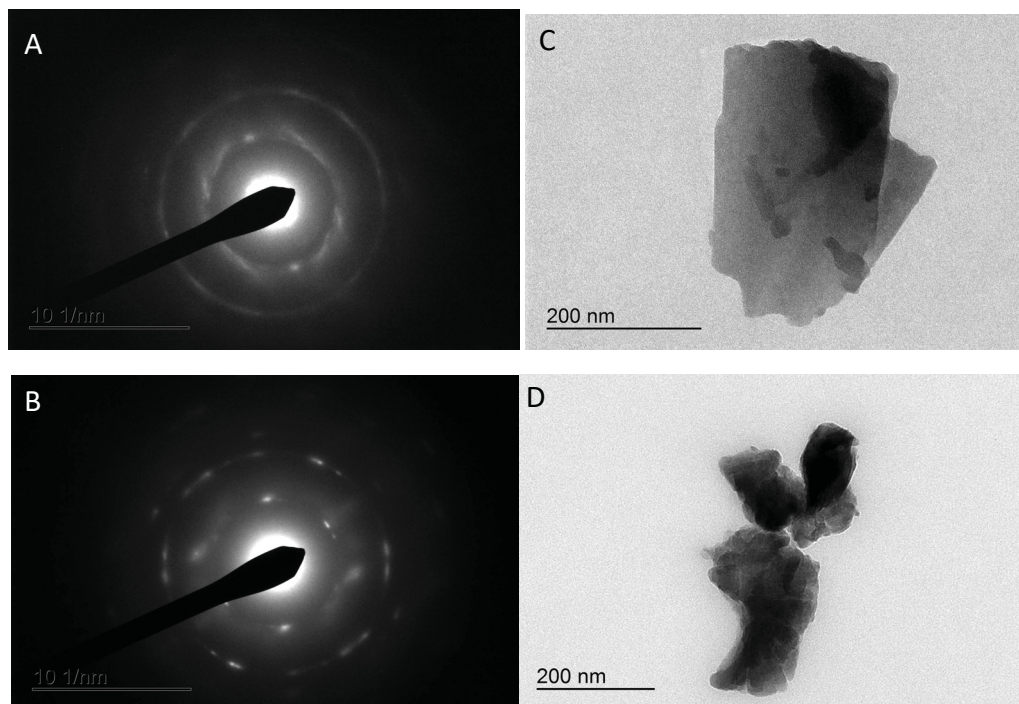
FONTE: O autor (2019).

Os espectros de SAED do HNNi e HNi-AB (FIGURA 68), apresenta um arranjo hexagonal. Estes materiais após troca iônica mantém um ordenamento cristalino similar, o parâmetro de rede teve valor próximo para ambas as estruturas HNNi e HNi-AB ( $a=3,13$  e  $3,14$  Å respectivamente), e são similares ao encontrado na literatura ( $3,13$  Å) [29]. Por outro lado, as imagens obtidas pelo MET mostraram partículas nanométricas em forma placas empilhadas, que é o esperado para um composto lamelar.

O espectro DRUV-Vis mostrou que o composto HNNi (FIGURA 69-c) absorve com maior intensidade nas regiões UVC e UVB, com máximos de absorção em 232 e 272 nm. Embora também absorva na região UVA (máximo localizado em 386 nm) e

parte da região do espectro do visível (máximo em 427 e 665 nm), a absorção ocorre com menor intensidade. O níquel é um metal que apresenta orbitais *d* disponíveis, permitindo uma doação dos elétrons livres do ligando nesses orbitais, razão pela qual podem acontecer transições HOMO-LUMO pela absorção da radiação.

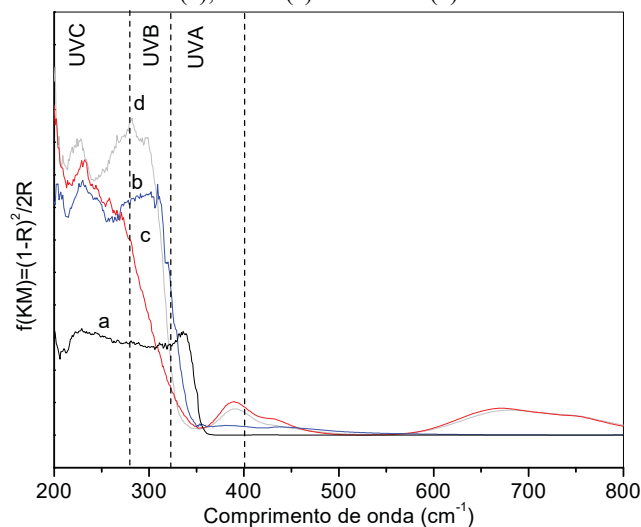
FIGURA 68 - ESPECTRO DE SAED (A) E IMAGENS DE MET (C) DO HNNi E ESPECTRO DE SAED (B) E IMAGENS DE MET (D) DO HNi-AB.



FONTE: O autor (2019).

No HSL o Ni(II) apresenta uma geometria octaédrica [29][89], segundo a lei de Laporte, experimenta uma transição  $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$  pelo acoplamento spin-órbita que é usualmente encontrada entre 710 e 645 nm, e a transição  $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ , devido ao processo de transferência de carga gera a banda em 386 nm [89]. O composto HNi-AB (FIGURA 69-d) mostrou potencial de absorção em uma maior região do UVB do que o HNNi. Este material abrange a região UVC até UVA com máximos de absorção em 224, 278, 297 e 390 nm e parte da região do visível com um máximo de absorção em 677 nm, isto é devido às transições *d-d* e pela presença do ânion orgânico com potencial de absorção da radiação UV através dos grupos cromóforos presentes na sua estrutura, devido a transições eletrônicas entre os níveis de energia HOMO-LUMO durante a absorção da radiação.

FIGURA 69 - ESPECTRO DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HNNi (c) E HNi-AB (d).



FONTE: O autor (2019).

#### 4.3.2.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (exxonmobil) e anidrido maleico, contendo os hidroxissais lamelar de níquel(II).

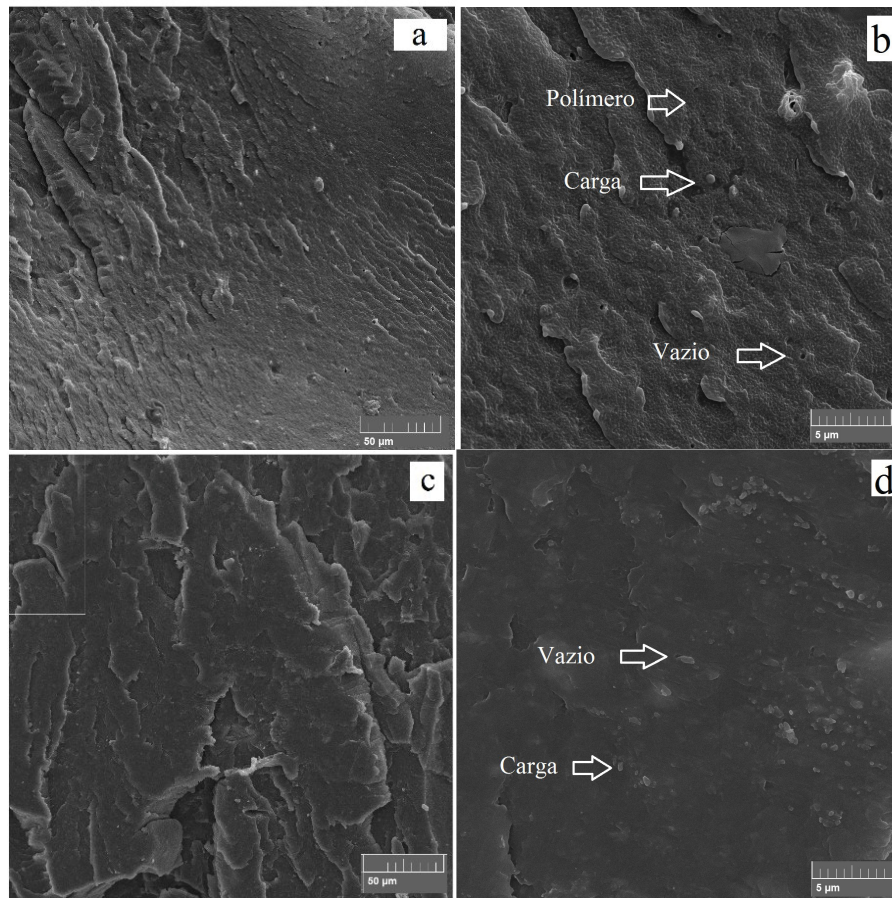
Com a análise de MEV foi possível notar a presença de algumas partículas na superfície do material após o processo de extrusão, indicando que o HSL antes e após a intercalação do p-aminobenzoato está presente no polímero de forma relativamente homogênea (FIGURA 70).

O HNi-AB (FIGURA 70-d) mostrou uma boa dispersão com partículas menores e de melhor distribuição que o HNNi (FIGURA 70-b), sugerindo que o p-aminobenzoato aumenta a compatibilidade entre o HSL e o polietileno.

Como observado nos espectros de DRUV-Vis (FIGURA 71), frente à baixa absorção da radiação do PEe, a utilização da carga lamelar intercalada e não intercalada com o p-aminobenzoato, mostrou melhorar a capacidade do nanocompósito para absorver a radiação UV. O nanocompósito PEeM/HNNi (FIGURA 71-c) mostrou abranger principalmente a região UVC e parte da UVB (200 e 380 nm). Quando utilizado o HSL intercalado com o p-aminobenzoato (FIGURA 71-d), o material mostrou uma maior região de absorção com máximos localizados em 220 e 281 nm. Considerando o fato da maior interação da radiação UVB com a superfície, entre os dois HSL o HNi-AB seria o mais apropriado para absorver nessa região.

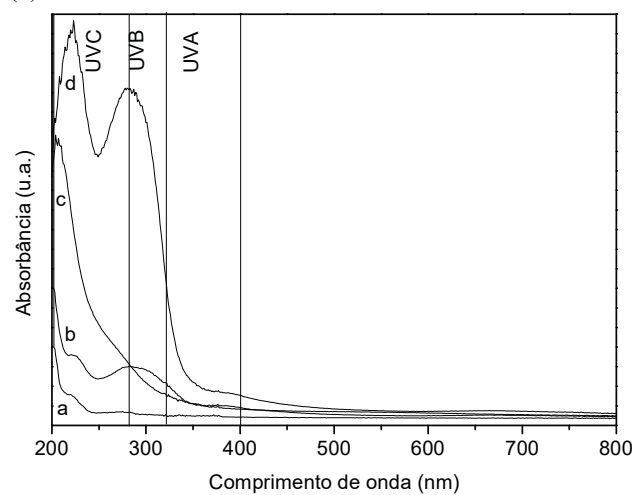


FIGURA 70 - IMAGENS DE MEV DO PEeM/HNNi 5% (a,b) E PEeM/HNi-AB 5% (c,d). AMPLIAÇÃO 1kx, 10 kx.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 71 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEe (a), PEeAB (b) PEeM/HNNi 5% (c) E PEeM/HNi-AB 5% (d).



FONTE: O autor (2019).

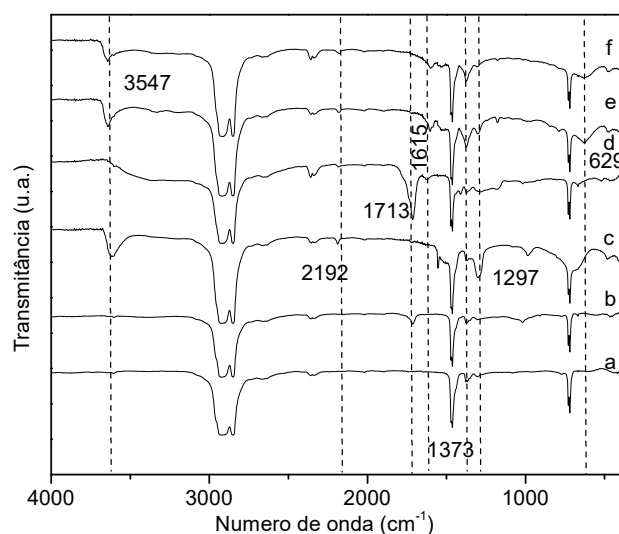


Nos espectros de FTIR referentes aos nanocompósitos contendo 5% de carga derivada do HNNi (FIGURA 72), observou-se que o efeito do intemperismo modificou alguns dos grupos funcionais presentes na estrutura do nanocompósito. O grau de degradação do nanocompósito PEeM/HNNi (FIGURA 72-c) pode ser associado à presença da banda localizada em  $1715\text{ cm}^{-1}$  que se refere à geração de grupamentos carbonila e que estaria relacionada com a degradação do polímero polietileno. A banda característica do estiramento simétrico do íon nitrato localizada próxima de  $1303\text{ cm}^{-1}$  também não é mais observada após o ensaio de intemperismo.

A banda localizada em  $629\text{ cm}^{-1}$  está associada à vibração de deformação do N-H. Estas duas bandas são observadas no nanocompósito PEeM/HNi-AB após as 300 h de intemperismo acelerado (FIGURA 72-f), indicando que o HSL se matem presente no material mesmo após o efeito de envelhecimento acelerado. O efeito do intemperismo acelerado no nanocompósito foi avaliado utilizando a análise de bandas através do FTIR (TABELA 21).

A utilização do HNNi no nanocompósito gerou uma maior oxidação, portanto este material seria um catalisador para forçar a degradação do material polimérico. Por outro lado, quando utilizada a carga lamelar HNi-AB, o índice de carbonila foi um 94,1% inferior ao determinado para o PEe após 300 h de intemperismo, indicando o potencial do material para atuar como protetor do PEBD frente à radiação UV.

FIGURA 72 - ESPECTROS DE FTIR DO PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HNNi 5% (c), PEeM/HNNi 5% 300 h (d), PEeM/ HNi-AB 5% (e) E PEeM /HNi-AB 5% 300 h (f).



FONTE: O autor (2019).

TABELA 21 - ÍNDICES DE CARBONILA (1715:1463  $\text{cm}^{-1}$ ) REFERENTE AO PEeM/HNNi. E PEeM/HNi-AB

Composto	Índice de carbonila C=O:-CH (u.a.)
PEe	0,045
PEe 300 h	0,36
PEeM/ HNNi 5% 300 h	1,12
PEeM/ HNi-AB 5% 300 h	0,021

FONTE: O autor (2019).

HNNi= $\text{Ni}(\text{OH})_{1,3}(\text{NO}_3)_{0,7}$ ; HNi-AB=  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,76}(\text{PABA})_{0,22}(\text{NO}_3)_{0,02}$ 

### 4.3.3 Caracterização hidroxissal lamelar de zinco(II)

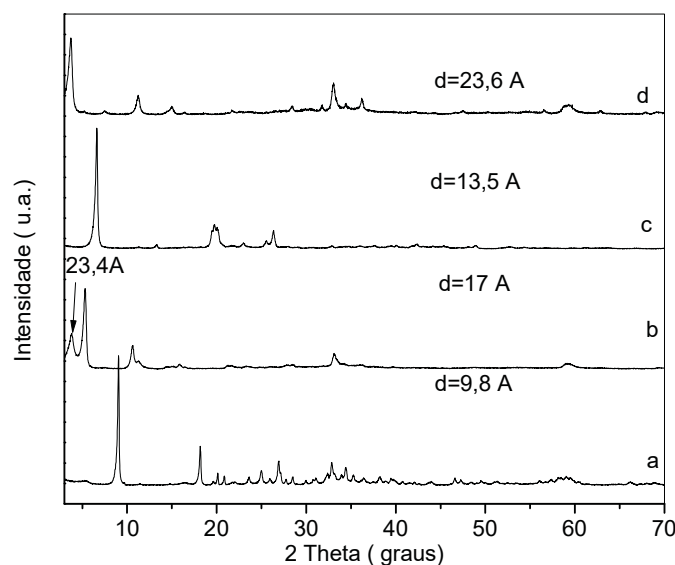
Os difratogramas de raios X mostraram que compostos HNZ e HAZ possuem distâncias basais de 9,8 e 13,5 Å respectivamente, cujos valores estão de acordo com a literatura [9][97] (FIGURA 73-a e c, respectivamente). A intercalação do p-aminobenzoato no HAZ foi evidenciada pelo aumento na distância basal para 23,4 Å (FIGURA 73-d). Considerando-se que a somatória dos octaedros da lamela tipo brucita e os tetraedros da estrutura do HSL apresentam uma espessura de aproximadamente 10 Å [102], e o p-aminobenzoato um comprimento de 6,2 Å, o resultado indicaria a presença de duas camadas de ânions orgânicos na região interlamelar. De acordo com Lifang *et al.*,  $\frac{1}{4}$  dos sítios octaédricos na lamela tipo brucita são vacantes, e dois íons metálicos ocupam posições tetraédricas localizadas acima e abaixo do sítio octaédrico vazio [103].

O produto HNZ-AB (FIGURA 73-b) apresenta o perfil de uma estrutura lamelar após a reação de troca iônica, e o seu espaçamento basal foi deslocado de 9,8 Å para 17 e 23,6 Å, indicando o sucesso da reação de intercalação. A diferença entre as distâncias determinadas para o material pode ser atribuída à uma mistura de duas fases influenciadas pela temperatura, tempo de reação e/ou concentração do ânion do PABA, fatores que podem aumentar ou diminuir a estabilidade da fase. A diferença pode também ser devido a uma fase hidratada do íon intercalado ou alguma formação de estágios [9] [104]. De acordo com Zhao *et al.*, a fase de menor distância basal é atribuída a um arranjo tipo  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , no qual os ânions se coordenam ao metal localizado em uma lamela tipo brucita com todos os sítios octaédricos ocupados [104].

No espectro de FTIR obtido para o HNZ (FIGURA 74-b) pode ser observada uma banda intensa em  $1367\text{ cm}^{-1}$  característica de vibrações do ânion nitrato. Uma banda larga localizada próxima dos  $3575\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de grupamentos hidroxila que mantem múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. Após a intercalação do p-aminobenzoato, é observada uma banda em  $1184\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA

74-c,e) devida à ligação N-C no anel aromático, e são observadas as bandas pertencentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupamento  $\text{COO}^-$  localizadas em 1508 e 1390  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Uma banda localizada em 1320  $\text{cm}^{-1}$  é referente à contaminação com traços de carbonato, uma vez que a reação de intercalação não ocorreu em um sistema fechado.

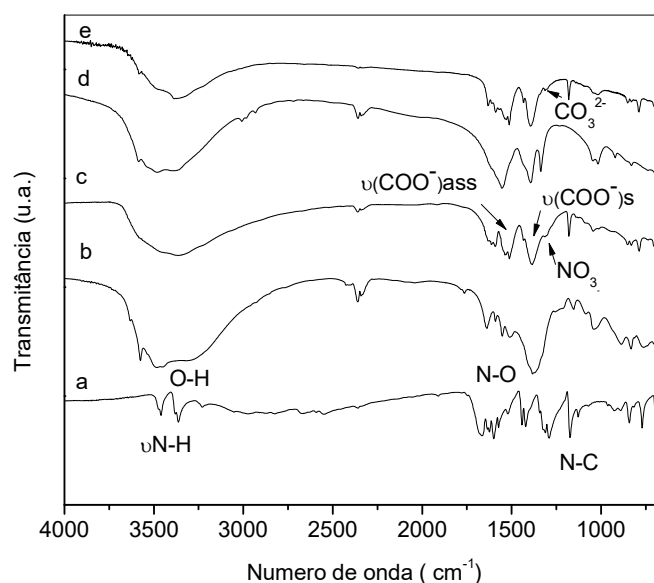
FIGURA 73 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ DO HNZ (a), HNZ-AB (b), HAZ (c) E HAZ-AB (d).



FONTE: O autor (2019).

No espectro referente ao HAZ (FIGURA 74-d) são observadas bandas em 3480  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos grupamentos OH envolvidos nas ligações de hidrogênio. Em 1562 e 1335  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as bandas do estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [105]. A intercalação do p-aminobenzoato no HAZ-AB (FIGURA 74-e) foi confirmada pelas bandas localizadas em 3484 e 3386  $\text{cm}^{-1}$ , que são características dos modos de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, da ligação N-H presente em aminas aromáticas, e a banda localizada em 1163  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração de tensão do grupamento C-N. Na região de 1164 e 791  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as bandas características de um anel aromático di- substituído na posição 1-4. Em 1530  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar a banda correspondente à deformação axial das ligações C=C do anel aromático e em 1322  $\text{cm}^{-1}$  uma banda referente a trações de íons nitrato.

FIGURA 74 - ESPECTROS DE FTIR DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), HNZ (b), HNZ-AB (c), HAZ (d) E HAZ-AB (e).

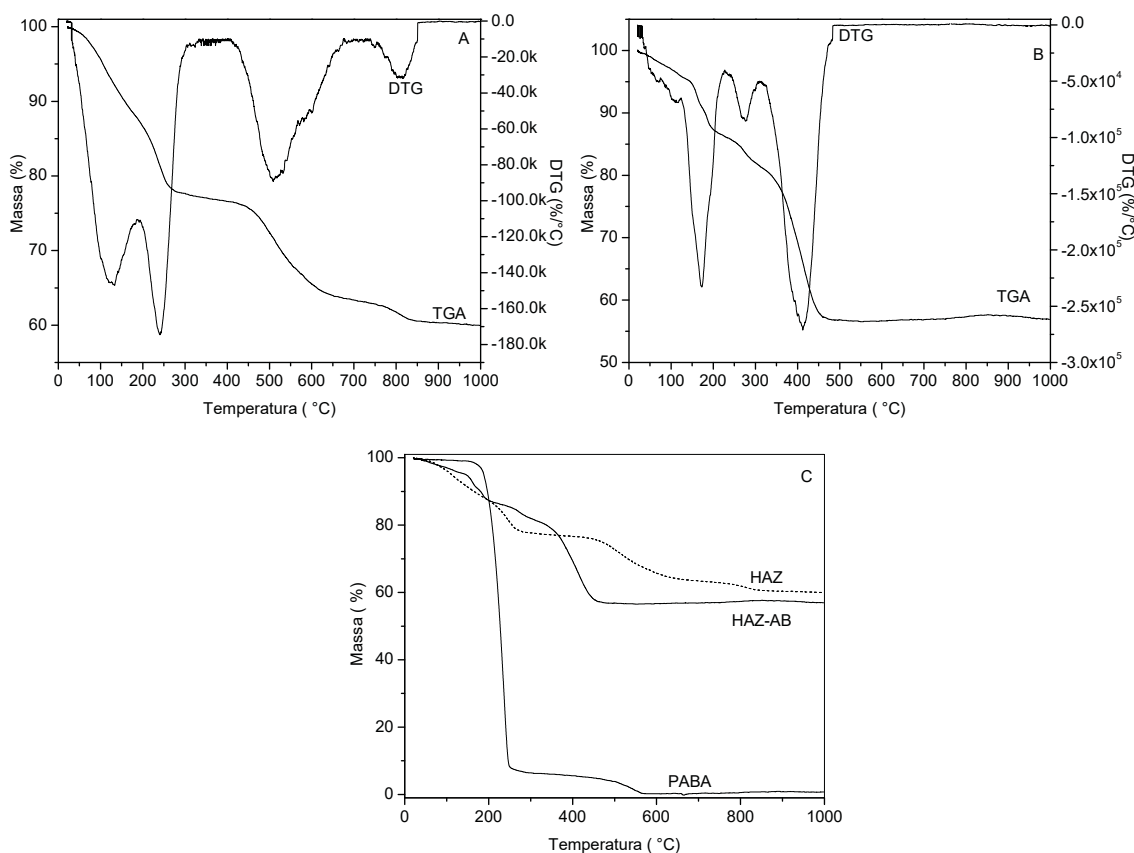


FONTE: O autor (2019).

Pelas curvas de análise termogravimétrica do composto HAZ antes e após da intercalação do p-aminobenzoato (FIGURA 75-C) é possível observar que o material orgânico melhora a estabilidade térmica após intercalação na estrutura lamelar do HSL. O perfil de decomposição do HAZ apresenta dois eventos em sequência com perdas de massa de 12,27% (0-187 °C) e 23,14% (187-308 °C) devido à perda de moléculas de água, tanto fisissorvidas quanto intercaladas e à desidroxilação do material lamelar, seguida de processos de volatilização e oxidação do material gerando o ZnO com perda de massa de 40,02% (FIGURA 75).

O valor encontrado na literatura foi de 37,7%, mas valores maiores podem ser encontrados [106]. No esquema de transformação proposto por Moezzi *et al.* na obtenção do ZnO [106], primeiramente acontece a desidratação da estrutura, consequentemente a formação de ZnO e  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  com perda de moléculas de água, e, finalmente, a oxidação completa à ZnO. Considerando o resíduo de 59,97% (68,41% base seca) na fase anidra a 187,54 °C (perda de massa 12,31%), o valor é próximo ao previsto teoricamente de 70,02% com o desvio de 2,3%, para a fórmula  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se toda a massa perdida é devido à decomposição HAZ em ZnO [106].

FIGURA 75 - CURVAS DE TGA/DTG DO HAZ (A) E HAZ-AB (B). COMPARAÇÃO COM A CURVA TGA DO PABA (C).

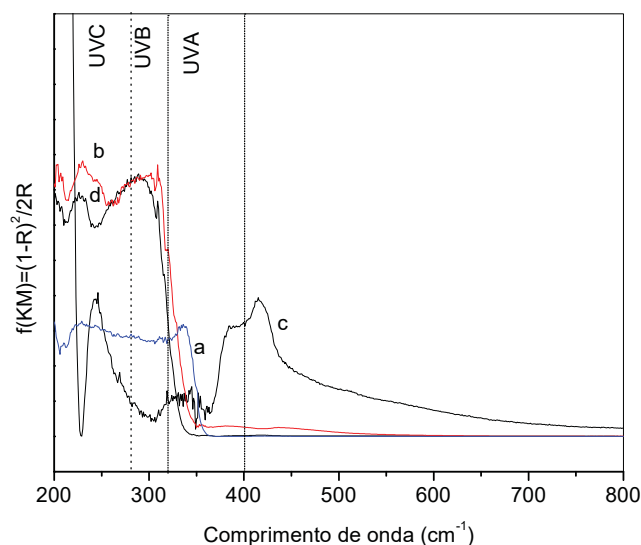


FONTE: O autor (2019).

Na curva de TGA do material HAZ-AB (FIGURA 75-b), um evento foi observado entre 163 e 544 °C atribuído à oxidação do material orgânico, seguido pela geração do ZnO (perda de 43,04%). A perda de massa referente à desidratação foi de 3,3% em 108,3 °C, o teor de resíduos 56,96% (58,9 base seca), e o valor previsto teoricamente de 57,25 para a fórmula  $Zn_5(OH)_8(PABA)_{1,66}(CH_3CO_2)_{0,34}$ , o desvio seria de 2,8%.

Os espectros obtidos por espectroscopia de DRUV-Vis para o material HAZ antes e após intercalação do p-aminobenzoato são apresentados na FIGURA 76. Comparados com o PABA, o HAZ-AB (FIGURA 76-d) mostrou manter a propriedade de absorção abrangendo as regiões de maior energia (UVC, UVB) com máximos de absorção em 204 nm (UVC), 230 nm (UVC) e 299 nm (UVB). O HAZ (FIGURA 76-c) também mostrou absorver na região UVC (máximo 246 nm) e parte da região do visível (máximo 417 nm).

FIGURA 76 - ESPECTROS DE DRUV-VIS DO ÁCIDO P-AMINOBENZÓICO (a), P-AMINOBENZOATO DE SÓDIO (b), HAZ (c), HAZ-AB (d).



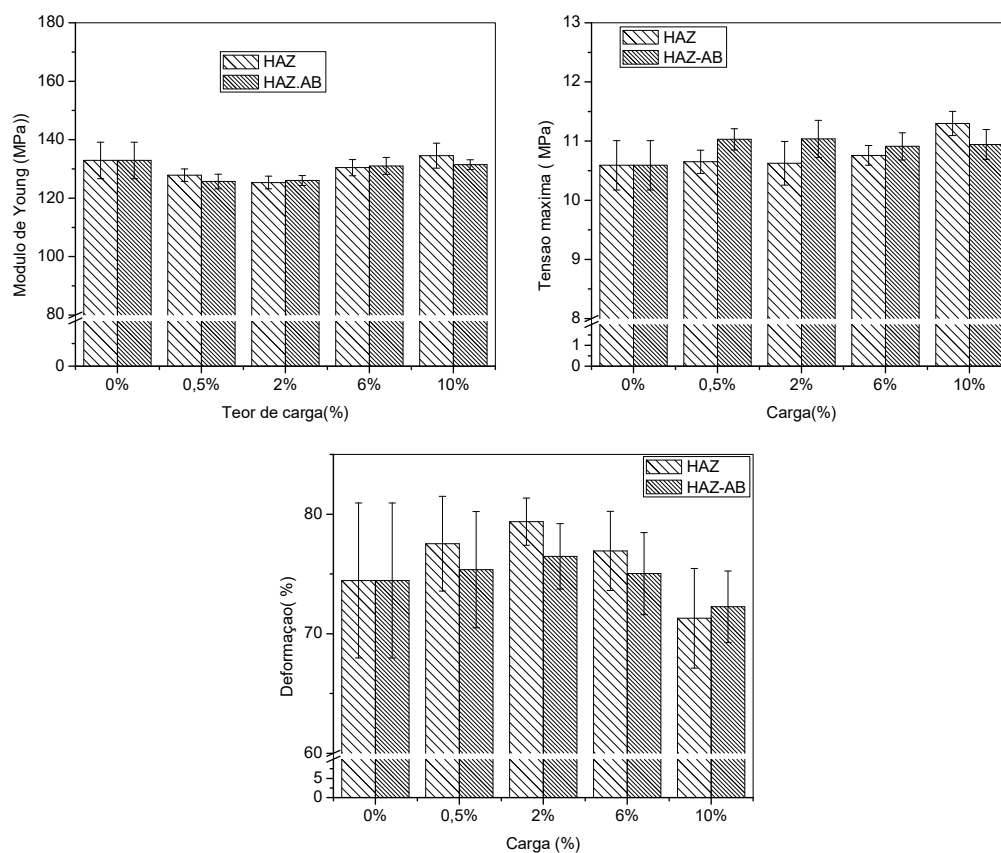
FONTE: O autor (2019).

#### 4.3.3.1 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de polietileno (Braskem) e hidroxissal lamelar de zinco(II)

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo os HSL de zinco mostraram que o módulo de Young para uma proporção de 0,5% (carga HAZ-AB) e 2% (HAZ, HAZ-AB) tiveram seus valores diminuídos em relação ao polímero puro (FIGURA 77, e TABELA 22). A tensão máxima do nanocompósito contendo 10% de HAZ foi maior que o valor encontrado para o polímero puro. No entanto, a deformação se manteve constante para as proporções utilizadas.

A partir das medidas de MEV dos nanocompósitos contendo 4% do material lamelar (FIGURA 78) observa-se uma boa distribuição em toda a matriz polimérica, sendo relativamente mais homogênea para o HAZ-AB. Estas regiões apresentam uma visão geral da superfície do nanocompósito que indicam a incorporação do HSL e a presença dos vazios ocasionados pelas partículas que foram arrancadas durante a fratura criogênica (sinalizadas com setas) (FIGURA 78).

FIGURA 77 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb E DOS NANOCOMPÓSITOS PEb/HAZ-AB E PEb/HAZ, VARIANDO A PORCENTAGEM DE CARGA.



FONTE: O autor (2019).

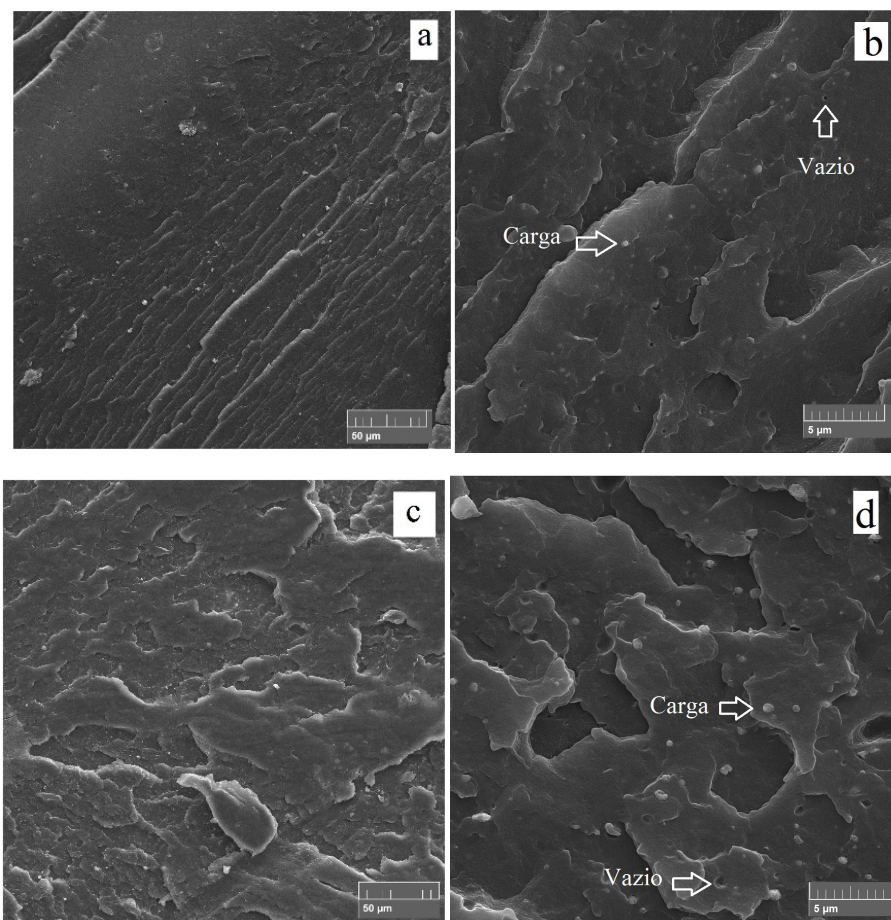
TABELA 22 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEb, E OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HAZ-AB E HAZ

Carga (%)	Tensão máxima (MPa)		Deformação (%)		Módulo de Young (MPa)	
	HAZ-AB	HAZ	HAZ-AB	HAZ	HAZ-AB	HAZ
0	10,59±0,42	10,59±0,42	74,45±6,48	74,45±6,48	132,91±6,25	132,91±6,25
0,5	11,03±0,18	10,65±0,20	75,36±4,86	77,53±3,96	125,70±2,53*	127,86±2,15
2,0	11,04±0,31	10,62±0,37	76,47±2,74	79,37±1,97	126,03±1,69*	125,33±2,16*
6,0	10,91±0,23	10,76±0,17	75,03±3,44	76,93±3,31	131,03±2,90	130,44±2,75
10	10,94±0,25	11,29±0,20 ***	72,26±2,99	71,29±4,16	131,47±1,67	134,55±4,26

FONTE: O autor (2019).

\*\*\*=P< 0,001; \*\*= P<0,01; \*= P<0,05, ANOVA teste Dunnett

FIGURA 78 - IMAGENS DE MEV DO PEb/HAZ 4% (a,b) E PEb/HAZ-AB 4% (c,d). AMPLIAÇÃO DE 1kx (A,C) E 10 kx (B,D).



FONTE: O autor (2019).

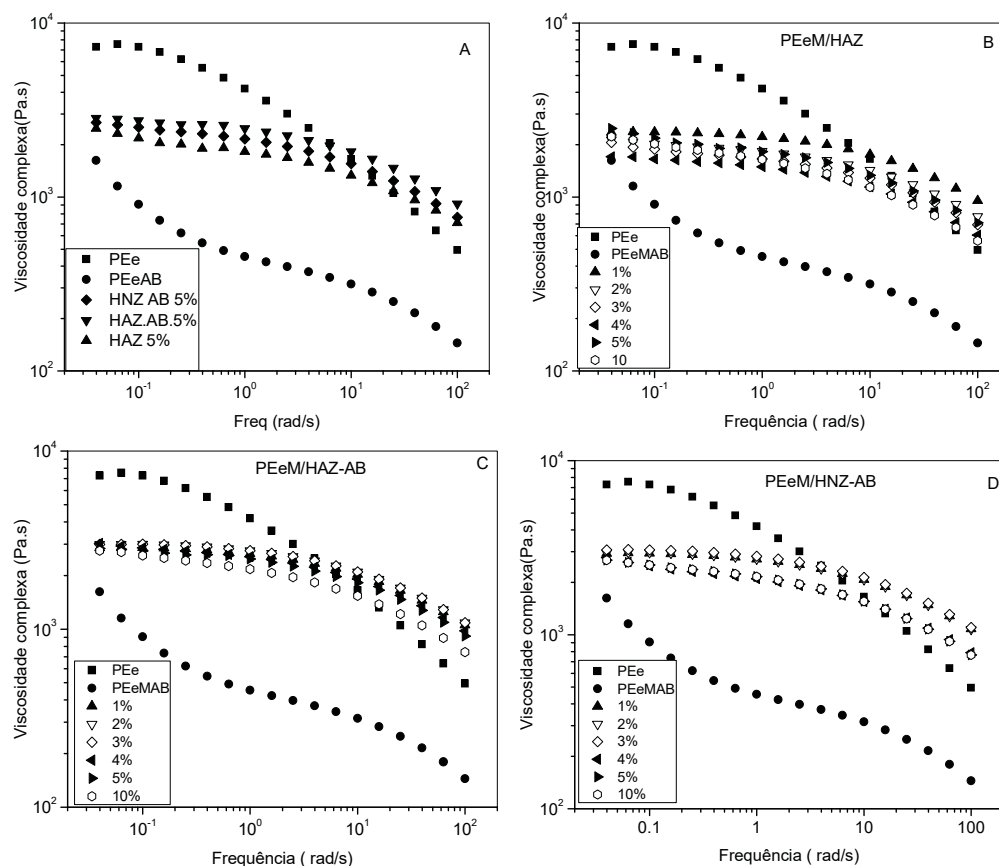
#### 4.3.3.2 Caracterização e propriedades dos nanocompósitos de hidroxissal lamelar de zinco(II), polietileno (Exxonmobil) e anidrido maleico

Os ensaios de reologia mostraram que a viscosidade complexa dos *nanocompósitos* contendo os HSL de zinco, foram menores do que o polímero puro (FIGURA 79), e apresentam uma tendência a diminuir em altas frequências.

Dos sistemas analisados, quando dispersado o HAZ nos materiais nanocompósitos as  $\eta^*$  foram menores do que quando usados o HAZ-AB e HNZ-AB (FIGURA 79-B-D), sendo necessária a aplicação de frequências mais altas para as moléculas do nanocompósito se orientarem na direção do fluxo aplicado. Isto indica a formação de uma rede mais forte nos compósitos (interação carga-polímero).



FIGURA 79 - VISCOSIDADE COMPLEXA ( $\eta^*$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA. COMPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COM 5% DE HSL (A) E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (B), PEeM/HAZ-AB (C), PEeM/HNZ-AB (D) EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5%.



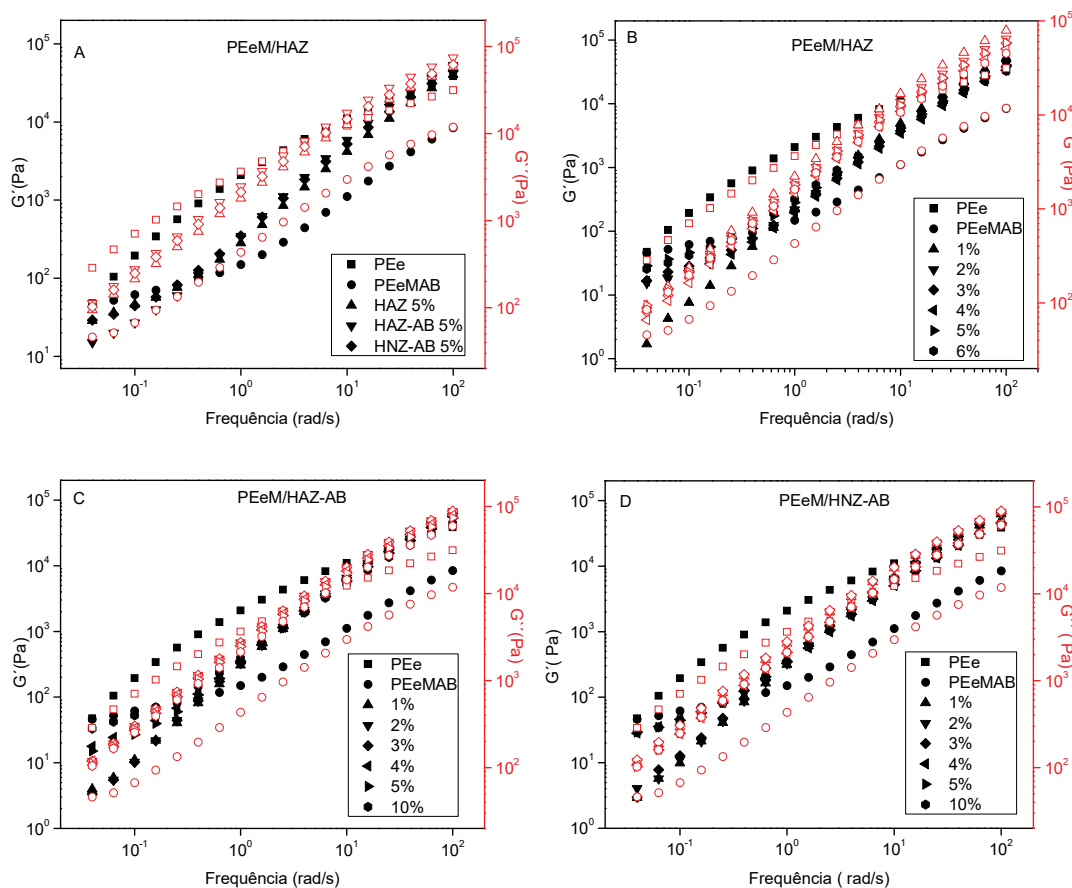
FONTE: O autor (2019).

Em relação aos módulos de elasticidade e viscoso, estes apresentaram diferentes valores, sendo que a tendência foi de crescerem com a frequência (FIGURA 80). Estes módulos indicaram que o material foi disperso na matriz polimérica, apresentando um valor menor que o valor encontrado para o polímero puro. Em altas frequências os três sistemas analisados apresentaram módulos  $G'$  e  $G''$  maiores que o polímero puro, mas com uma menor variação em relação ao polietileno. Cada um dos parâmetros avaliados por reologia apresenta diminuição com o aumento da concentração da carga lamelar no nanocompósito.

Nas curvas observadas para o  $G'$  e  $G''$  em função da frequência, quanto maior a proporção do HSL no nanocompósito, maior foi a mudança observada de forma qualitativa no coeficiente angular em relação ao PEE, indicando a interação

intermolecular em baixas frequências entre o material lamelar e matriz polimérica (formação de uma rede permanente).

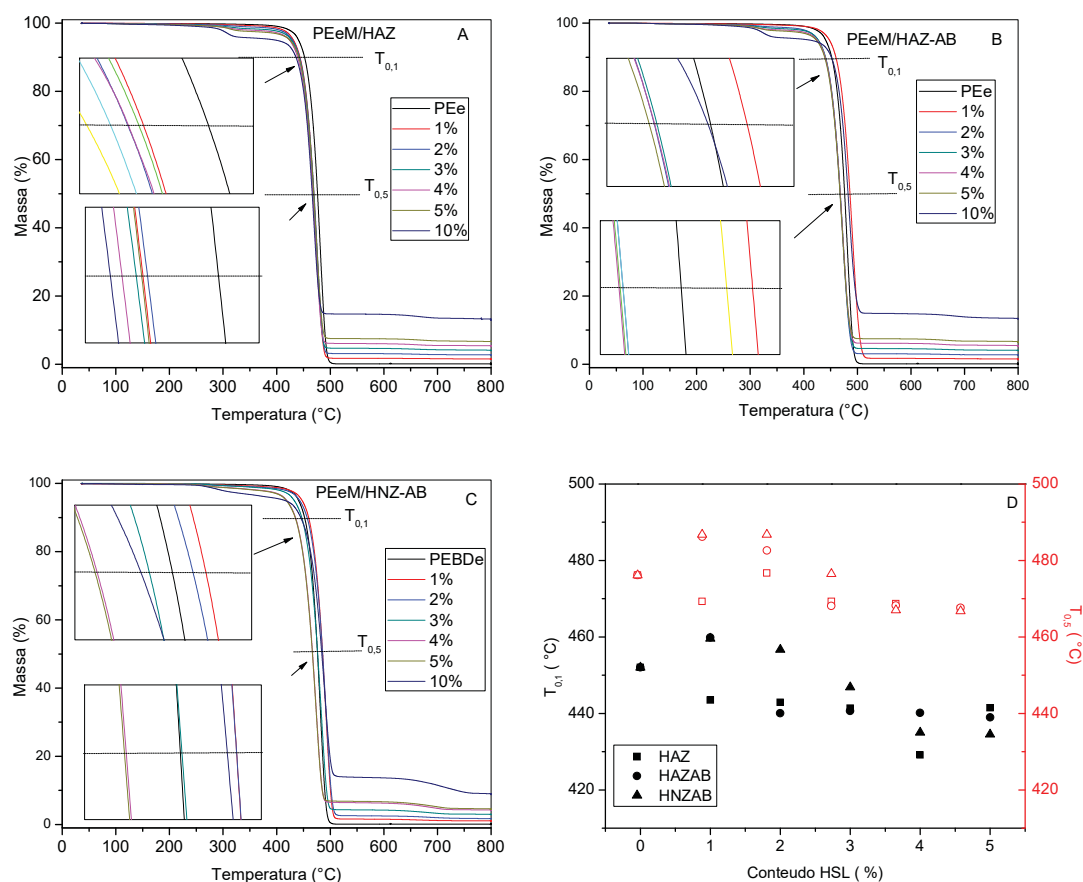
FIGURA 80 - MÓDULO DE ELASTICIDADE ( $G'$ ) E MÓDULO VISCOSO ( $G''$ ) COMO FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA. COMPARAÇÃO NANOCOMPÓSITOS COM 5% DE HSL (A) E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (B), PEeM/HAZ-AB (C), PEeM/HNZ-AB (D) EM DIFERENTES PROPORÇÕES 1-5% E 10%.



FONTE: O autor (2019).

As curvas de análise termogravimétrica dos nanocompósitos contendo os HSL de zinco mostraram comportamentos diferenciados (FIGURA 81). Quando o HAZ foi dispersado no polietileno, os valores de  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  foram menores ao polímero puro (FIGURA 81-D). Nanocompósitos contendo 1% do HAZ-AB e 1%, 2% do HNZ-AB apresentaram uma melhoria na estabilidade térmica do nanocompósito de acordo com o valor de  $T_{0,1}$ . Observou-se para os nanocompósitos contendo 2% de HAZ e 3% do HNZ-AB um valor de  $T_{0,5}$  próximo ao do polímero puro (TABELA 23).

FIGURA 81 - CURVAS DE TGA DO PEe E NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (A), PEeM/HAZ-AB (B), PEeM/HNZ-AB(C) E TEMPERATURAS  $T_{0,1}$  E  $T_{0,5}$  (D).



FONTE: O autor (2019).

TABELA 23 - TEMPERATURAS  $T_{0,1}$  E  $T_{0,5}$  DEVIDO À PERDA DE 10% E 50% EM MASSA DO NANOCOMPÓSITO CONTENDO OS HSL DE Zn INTERCALADOS E NÃO INTERCALADOS COM P-AMINO BENZOATO DE SÓDIO

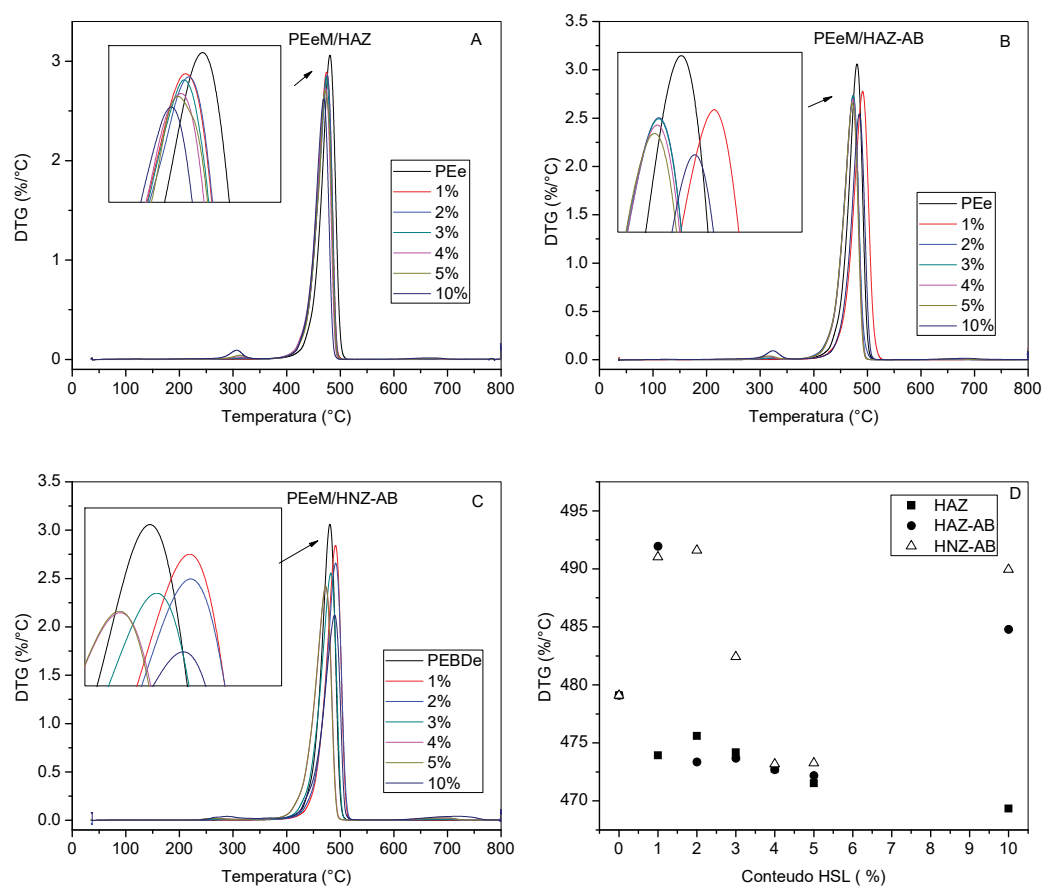
Material	PEeM/ HAZ	PEeM/ HAZ-AB	PEeM/ HNZ-AB	PEeM/ HAZ	PEeM/ HAZ-AB	PEeM/ HNZ-AB
Proporção	$T_{0,1}$			$T_{0,5}$		
0	452	452	452	476	476	476
1	443	460	460	469	486	487
2	443	440	457	477	483	487
3	441	441	447	469	468	477
4	429	440	435	469	468	467
5	441	439	435	467	468	467
10	436	451	445	466	483	484

FONTE: O autor (2019).

Uma melhora em  $T_{0,5}$  observou-se para 1%, 2% 10% do HAZ-AB e HNZ-AB. Este comportamento é pouco comum para partículas inorgânicas utilizadas como carga em polímeros que necessitam ao redor de 10% para alcançar esse incremento na  $T_{0,5}$ . No entanto, Want *et al.*[13] observaram o aumento do  $T_{0,5}$  após a utilização de 1% de DDS em polipropileno. Como observado nas curvas de DTG (FIGURA 82, TABELA 24), os nanocompósitos contendo 4, 5, e 10% do HAZ e 10% do HAZ-AB mostraram dois picos. Cada uma das proporções usadas do HAZ mostraram picos máximos menores ao encontrado para o PEe puro.

As curvas determinadas por DSC dos nanocompósitos contendo 5% dos diferentes HSL de Zn (FIGURA 83) mostraram que a adição de cargas alteraram ligeiramente as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) (TABELA 26), gerando desdobramentos dos picos principais devido à formação de diferentes fases pela presença da carga na matriz polimérica.

FIGURA 82 - CURVAS DE DTG DO PEe, E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeM/HAZ (A), PEeM/HAZ-AB (B) PEeM/HNZ-AB (C) E PICOS DTG (D).



FONTE: O autor (2019).

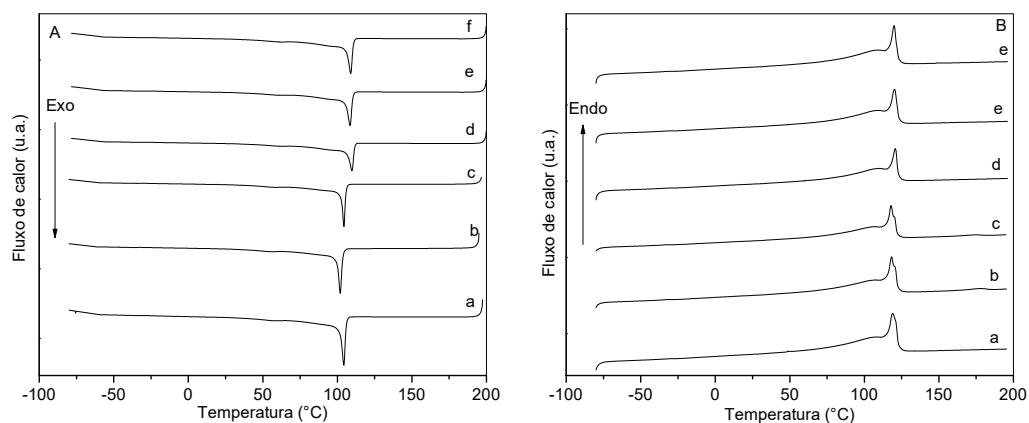
As curvas determinadas por DSC dos nanocompósitos contendo 5% dos diferentes HSL de Zn (FIGURA 83) mostraram que a adição de cargas alteraram ligeiramente as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) (TABELA 25), gerando desdobramentos dos picos principais, mostrando picos endotermicos secundários devido à formação de diferentes fases pela presença da carga na matriz polimérica.

TABELA 24 - TEMPERATURA PARA O PICO DTG DOS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO O HAZ, HAZ-AB E HNZ-AB

Material	PEeM / HAZ	PEeM/ HAZ-AB	PEeM/ HNZ-AB
Proporção (%)	Pico DTG (%/°C)		
0	481	481	481
1	474	492	491
2	476	473	492
3	474	474	482
4	319; 473	473	473
5	31; 472	472	473
10	307, 469	324, 485	490

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 83 - CURVAS DE DSC DO PEe (a) E DOS NANOCOMPÓSITOS PEeAB (b), PEeMAB (c) PEeM/HAZ 5% (d), PEeM/HAZ-AB 5% (e) E PEeM/HNZ-AB 5% (f). PRIMEIRO RESFRIAMENTO (A), SEGUNDO AQUECIMENTO (B)



FONTE: O autor (2019).

Observou-se que as entalpias de fusão e cristalização foram também afetadas pela presença das cargas lamelares no nanocompósito, pois ambos parâmetros diminuiram em um valor próximo de 10 J/g em relação ao polímero puro, indicando a interação entre a carga e a matriz [4].

TABELA 25 - TEMPERATURAS DE FUSÃO ( $T_m$ ) E CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) DETERMINADAS PARA O PEE E OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO OS HSL DE ZINCO EM UMA PROPORÇÃO DE 5%

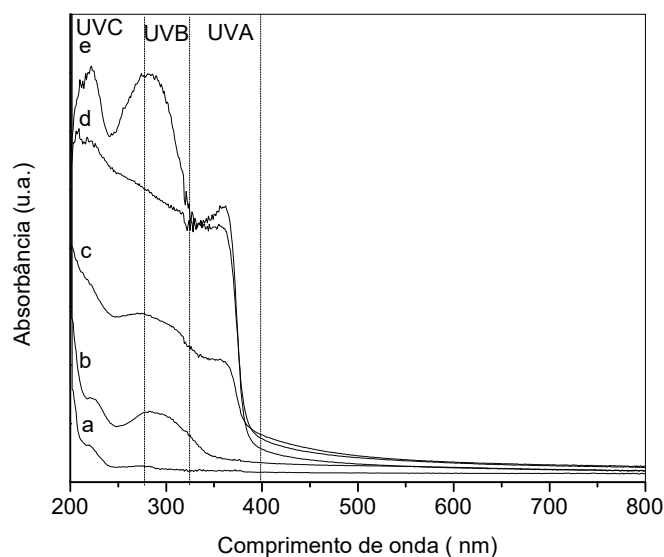
Compósito	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (Jg <sup>-1</sup> )
PEe	106,8 (101.5*)	107,5;109,4 (102.2;103.9*)	-137,0 (-130,2*)	136,3 (129.5*)
PEeAB	106,7;61,3	107,4;118,7;177,5	-124,4	126,6
PEeMAB	107,2;62,1	107,9;118,8	-126,9	128,4
PEeM/HAZ	109,8;95;63,7	110,2;120,7	-123,5	124,6
PEeM/HAZ-AB	108,4;95;62,8	109,2;120,2	-122,9	123,1
PEeM/HNZ-AB	108,9;95;62,8	109,2;119,9	-123,1	124,7

FONTE: O autor (2019).

\*Correção pela diluição do PEBD no nanocompósito

As dispersões dos HSL nos polímeros mostraram ampliar a região de absorção de radiação no nanocompósito, principalmente na região UVC (FIGURA 84), mas, mesmo assim, é necessário submeter o material ao efeito da radiação para determinar o efeito no nanocompósito.

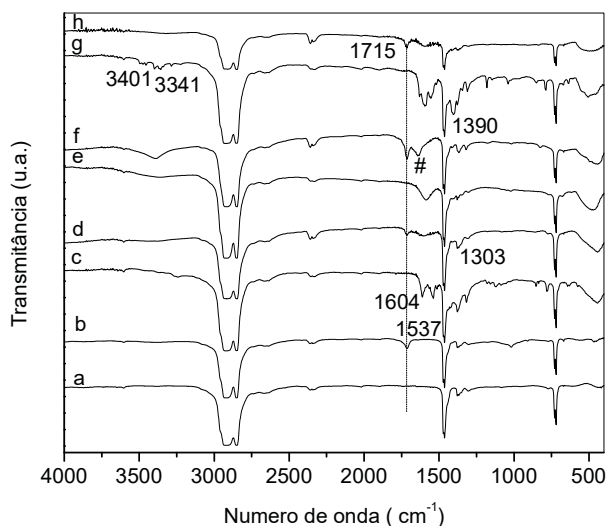
FIGURA 84 – ESPECTROS DE DRUV-VIS DO PEE (a), PEEAB (b) PEEM/HNZ-AB 5% (c), PEEM/HAZ 5% (d) E PEEM/HNZ-AB 5% (e).



FONTE: O autor (2019).

O espectro de FTIR do nanocompósito PEEM/HNZ-AB mostrou duas bandas em 1603 e 1537 cm<sup>-1</sup> atribuídas à deformação axial do grupamento C=O e C=C do anel aromático do PABA (FIGURA 85-c).

FIGURA 85 - ESPECTRO DE FTIR DOS COMPOSTOS PEe (a), PEe 300 h (b), PEeM/HNZ-AB (c), PEeM/HNZ-AB 300 h (d), PEeM/HAZ (e), PEeM/HAZ 300 h (f), PEeM/HAZ-AB (g) E PEeM/HAZ-AB 300 h (h).



FONTE: O autor (2019).

Após o período de intemperismo por 300 h, o espectro de FTIR do nanocompósito PEeM/HNZ-AB (FIGURA 85-d) apresentou uma banda localizada em  $1722\text{ cm}^{-1}$ , cujo surgimento está relacionado com os compostos advindos da degradação do polímero, principalmente com presença de grupamentos carbonila na sua estrutura. A banda referente ao nitro composto localizada em  $1303\text{ cm}^{-1}$  desaparece após o período de intemperismo indicando uma modificação estrutural no nanocompósito e no material orgânico intercalado.

O PEeM/HAZ exposto ao intemperismo (FIGURA 85-f), apresentou uma banda localizada em  $1641\text{ cm}^{-1}$  (#) atribuída à geração de uma dupla ligação C=C. No espectro de FTIR do nanocompósito PEeM/HAZ-AB são observadas duas bandas em  $3401$  e  $3341\text{ cm}^{-1}$  devidas à vibração de tensão assimétrica e simétrica do grupamento N-H presente no PABA (FIGURA 85-g). É possível observar uma banda localizada em  $1390\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 85-h), referente ao grupamento  $\text{COO}^-$ , esta banda foi modificada após o ensaio de intemperismo, indicando a possível alteração estrutural no nanocompósito. A banda localizada em  $1715\text{ cm}^{-1}$  é característica do grupamento carbonila originado pelo efeito oxidativo do material causado pelo intemperismo. Estes materiais apresentaram um estado físico frágil após as 300 h de ensaio. A análise por FTIR indicou que os grupamentos principais da estrutura do PABA foram modificados

pelo intemperismo, mostrando que estes HSL dispersados no material polimérico aceleram seu processo de degradação.



## 5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.

Foram obtidos materiais lamelares cristalinos utilizando diferentes metodologias de síntese como a coprecipitação, troca iônica e hidrólise da ureia através do método hidrotermal. No trabalho foi explorada a possibilidade de trabalhar com sistemas diferentes, sendo sintetizados: hidróxidos duplos lamelares trimetálicos, hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares. Em todos os compostos foi intercalado o p-aminobenzoato, devido as suas conhecidas propriedades de absorção de radiação na região UVB e baixo preço. O sucesso de intercalação dependeu da combinação de metais utilizados e condições de reação. A intercalação do material foi verificada através de diferentes técnicas de caracterização como DRX, FTIR, MEV, DSC, TGA, DTG mostrando consistência nos resultados obtidos, em que ânions nitrato e cloreto foram substituídos pelo ânion orgânico. Observou-se que os materiais lamelares mantêm uma estreita relação entre as formulações teóricas e as relações de metais determinadas experimentalmente com ajuda de técnicas como TGA e ICP-OES. A técnica de UV-Vis evidenciou que a intercalação do ânion orgânico no material lamelar potencializou a absorção de radiação UV de cada um dos materiais analisados, ampliando as regiões de absorção em comparação aos materiais isolados.

Esses materiais lamelares foram utilizados como “cargas funcionais” em concentrações que variaram entre 0,2-10% no polietileno de baixa densidade para produzir nanocompósitos através da mistura em estado fundido em uma extrusora. Os corpos de prova foram moldados por injeção, processo atrativo do ponto de vista econômico e ambiental por não gerar resíduos e não requerer solventes, além da larga disponibilidade no setor industrial. As propriedades mecânicas avaliadas mostraram a manutenção ou algumas modificações em relação ao polímero puro, sendo que a deformação foi o parâmetro que mostrou tendência à redução com o aumento de carga, enquanto que o módulo de Young mostrou uma tendência ao aumento quando utilizadas concentrações maiores da carga na matriz polimerica. Os dados coletados para os nanocompósitos através da difração de raios X mostraram que o Ht-AB manteve as posições dos picos basais enquanto que o HCo-AB apresentou deslocamentos a ângulos menores devido à modificação do ancoramento do p-aminobenzoato com o metal localizado na lamela, como confirmado através da técnica de FTIR, o efeito foi atribuído ao aquecimento do material durante os processos de extrusão/injeção. Mesmo assim, o resultado mostrou que após o ensaio de envelhecimento acelerado, o material

lamelar intercalado com o p-aminobenzoato se mantém presente na estrutura do nanocompósito.

As estabilidades térmicas dos materiais avaliados foram modificadas pela introdução das cargas lamelares na matriz polimérica, o estudo foi realizado utilizando duas temperaturas,  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$ , referentes a perda de 10% e 50% de massa do material, respectivamente. As cargas de 1%, 2% do HDLt, sem compatibilizante, melhorou o  $T_{0,1}$  e  $T_{0,5}$  frente ao PEe; a proporção de 5% do HDLt com compatibilizante aumentou o valor de  $T_{0,5}$ . Os nanocompósitos de polietileno contendo 1%, 2% e 10% de HAZ-AB e HNz-AB mostraram incremento na  $T_{0,5}$ .

As curvas de DSC mostraram que as entalpias de fusão e cristalização dos nanocompósitos diminuem em relação ao PEe, indicando uma menor cristalinidade após a inserção do material lamelar decorrente da interação entre a carga e o polímero.

A análise reológica dos nanocompósitos apresentou diminuição da viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e viscoso. O fenômeno foi associado à formação de redes permanentes entre a carga lamelar e o polímero, indicando a dispersão do material lamelar. O compatibilizante MSA utilizado nos nanocompósitos mostrou influenciar no comportamento reológico dos nanocompósitos.

Os materiais sintetizados mostram cumprir o objetivo principal da pesquisa direcionada em melhorar a propriedade de absorção UV. Os materiais lamelares utilizados como carga nos nanocompósitos poliméricos abrangeram uma maior região do espectro UV-Vis, sendo a região UVA-UVB as de maior interesse ao serem as radiações mais energéticas. Com ajuda do ensaio de intemperismo foi possível observar que a carga lamelar alterou a estabilidade do material frente à degradação que poderia sofrer o polímero. O HDL mostrou o melhor resultado como potencial protetor do polímero, considerando que o Zn não apresenta um impacto ambiental negativo, e que os HD-N e HD-AB mostraram um bom resultado em relação à diminuição dos produtos de oxidação gerados no PEBD. Os resultados se mostram promissores devido ao potencial mostrado pelos compostos lamelares para proteger o polietileno do efeito de oxidação devido à radiação UV.

## 6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos com diferentes moléculas com capacidade de absorção de radiação UV intercaladas em compostos trimetálicos com outra relação  $M^{+2}:M^{+3}$  e hidroxissais poderão ser desenvolvidos, analisando o efeito de metais como cobalto, cromo, ferro, entre outros. Estas cargas atuariam de forma sinérgica no material quando utilizados como cargas funcionais na modificação de matrizes poliméricas, considerando a possibilidade de utilizar outro tipo de polímeros ou biopolímeros, que degradem ou não frente a radiação UV, polímeros contendo um ou mais tipos de monômeros na sua estrutura.

Determinar o efeito da molécula com capacidade de absorção UV e seu mecanismo de ação, melhorando ou contribuindo com degradação do polímero, é essencial para desenvolver um material com propriedades que modifiquem a matriz polimérica de acordo com os requisitos industriais para sua potencial aplicação. Estes materiais devem ser submetidos ao efeito da intempérie, avaliando o seu comportamento em diferentes tempos de exposição. Estudos da comparação da degradação por testes termoxidativos além dos fotoxidativos são também importantes para entender melhor este tipo de material.

## REFERÊNCIAS

- [1] DA SILVA, M. L. N.; WYPYCH, F.; CURSINO, A. C. T.; MARANGONI, R.; SCHREINER, W. H.; Colorful and transparent poly(vinyl alcohol) composite films filled with layered zinc hydroxide salts, intercalated with anionic orange azo dyes (methyl orange and orange II). *Materials chemistry and physics*, 134(1), 392-398, 2012.
- [2] NICOTERA, I.K.A., COPPOLA, L., ENOTIADIS, A., PEDICINI, R., CARBONE, A., GOURNIS, D.; Composite polymer electrolyte membranes based on Mg–Al layered double hydroxide (LDH) platelets for H<sub>2</sub>/air-fed fuel cells. *Solid state ionics*, 276, 40-46, 2015.
- [3] LI, F.L.M., CHENG, J.P., YING, J., ZHANG, X.B.; Enhanced performance of nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor. *Journal of alloys and compounds*, 635, 225–232, 2015.
- [4] JAERGER, S.; LEUTERITZ, A.; DE FREITAS R. A.; WYPYCH, F.; Rheological properties of low-density polyethylene filled with hydrophobic Co(Ni)-Al layered double hydroxides. *Polímeros*, 29(1), 1-13, 2019.
- [5] LIANG, B-L.; WANG, J-F.; SHU, Y-G.; YIN, P-G.; GUO, L.; A biomimetic ion-crosslinked layered double hydroxide/alginate hybrid film. *RSC Advances*, 7(52), 32601-32606, 2017.
- [6] TAVIOT-GUÉHO, C.; PRÉVOT, V.; FORANO, C.; RENAUDIN, G.; MOUSTY, C.; LEROUX, F.; Tailoring hybrid layered double hydroxides for the development of innovative applications. *Advanced functional materials*, 2017.
- [7] ZIMMERMANN, A.; JAERGER, S.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH, F.; Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high- density polyethylene composites: first insights. *Journal of polymer research*, 20(9), 224-228, 2013.
- [8] JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADZKI, S.; WYPYCH, F.; AMICO, S. C.; Zinc Layered hydroxide salts: Intercalation and incorporation into low-density polyethylene. *Polímeros-Ciência e tecnologia*, 24 (6), 673-682, 2014.
- [9] CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F.; Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. *Journal of colloid and interface science*, 347(1), 49-55, 2010.

- [10] CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.; Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301, 1991.
- [11] BARRIGA, C.; GAITÁN, M.; ULIBARRI, M. A.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J.; Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer anion. *Journal of materials chemistry*, 12(4), 1027-1034, 2002.
- [12] HE, S.; YIN, S.; Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposite. *Journal of physics and chemistry of solids*, 65(2-3), 395-402, 2004.
- [13] WANG, Q.; WU, J.; GAO, Y.; ZHANG, Z.; WANG, J.; ZHANG, X.; YAN, X.; UMAR, A.; GUO, Z.; O'HARE, D.; Polypropylene/Mg<sub>3</sub>Al-tartrazine LDH nanocomposites with enhanced thermal stability, UV absorption, and rheological properties. *RSC Advances*, 3(48), 26017-26024, 2013.
- [14] BASU, D.; DAS, A.; STÖCKELHUBER, K. W.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G.; Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Progress in polymer science*, 39(3), 594-626, 2014.
- [15] WANASEKARA, N.; CHALIVENDRA, V.; CALVERT, P.; Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation. *Polymer degradation and stability*, 96(4), 432-437, 2011.
- [16] MUNARO, M.; SOUZA, G. P.; AKCELRUD, L.; Estudo da Degradação do polietileno usado em revestimento de cabos elétricos. Belo Horizonte: 7CBPol, 65-67, 2003.
- [17] GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L.; Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer degradation and stability*, 79(3), 385-397, 2003.
- [18] ANDERSSON, T.; STÅLBOM, B.; WESSLÉN, B.; Degradation of Polyethylene During Extrusion. II. Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear LowDensity Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion. *Journal of applied polymer science*, 91(3), 1525-1537, 2004.
- [19] FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A.; Protetores Solares Sunscreens. *Química nova*, 30(1), 1678-7064, 2007.

- [20] MARIONNET, C.; TRICAUD, C.; BERNERD, F.; Exposure to non-extreme solar UV daylight: spectral characterization, effects on skin and photoprotection. *International Journal of molecular sciences*, 16(1), 68-90, 2015.
- [21] SUM, W.; HE, Q.; LUO, Y.; Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents-interleaved layered double hydroxides. *Materials letter*, 61(8-9), 1881-1884, 2007.
- [22] SILVA, R. F.; CHAGAS, J. P. Z.; KEITEL, D. R.; SCHREKKER, H. S., MATĚJKA, L.; ŠLOUF M.; DIMZOSKI B.; CAMPOS S. A.; BRESCIANI L. C.; ROGET V. J. R. P.; Compósitos de poliestireno e argila aniônica funcionalizada com cinamato com propriedade de absorção de UV. *Polímeros*, 23(6), 778-783, 2013.
- [23] CAO, T. C.; CHEN, G. M.; GUO, C.Y.; Poly (ethylene terephthalate) layered double hydroxide nanocomposites. *Chemical Journal of chinese universities*, 34(10), 2239-2246, 2013.
- [24] PERIOLI, L.; NOCCHETTI, M.; AMBROGI, V.; LATTERINI, L.; ROSSI, C.; CONSTANTINO, U.; Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulation. *Microporous and mesoporous materials*, 107(1-2), 180-189, 2008.
- [25] HOYO, C.; VICENTE, M.; RIVES, V.; Preparation of drug-montmorillonite UV-radiation protection compounds by gas-solid adsorption. *Clay minerals*, 36(4), 541-546, 2001.
- [26] LI, Y.; TANG, L-P.; ZHOU, W.; WANG, X-R.; Fabrication of intercalated p-aminobenzoic acid into ZnTi layered double hydroxide and its application as UV absorbent. *Chinese chemical letters*, 27(9), 1-5, 2016.
- [27] JAERGER, S.; ZAWADZKI, S. F.; LEUTERITZ, A.; WYPYCH, F.; New alternative to produce colored polymer nanocomposites: Organophilic Ni/Al and Co/Al layered double hydroxide as fillers into low-density polyethylene. *Journal of the brazilian chemical society*, 28(12), 2391-2401, 2017.
- [28] CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química nova*, 21(3), 300-3011, 1998.
- [29] BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; Synthesis, characterization and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. *Solid-state chemistry*, 179(1), 49-55, 2006.

- [30] PERIOLI, L.; AMBROGI, V.; BERTINI, B.; RICCI, M.; NOCCHETTI, M.; LATTERINI, L.; ROSSI, C.; Anionic clays for sunscreen agent safe use: Photoprotection, photostability and prevention of their skin penetration. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 62(2), 185-193, 2006.
- [31] <https://goldbook.iupac.org/html/N/NT07243.html>. “Composite sample,” in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Research Triangle Park, NC: IUPAC. Acessado em 29 de janeiro de 2019.
- [32] <https://goldbook.iupac.org/html/N/NT07243.html>. “Nanocomposite,” in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Research Triangle Park, NC: IUPAC. Acessado em 29 de janeiro de 2019.
- [33] CAMARGO, P. E. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials research*, 12(1), 1-39, 2009.
- [34] XIE, J.; WANG, H.; WANG, Z.; ZHAO, Q.; YANG, Y.; Waterhouse G I N, Hao L, Xiao Z, Xu J.; Innovative linear low density polyethylene nanocomposite films reinforced with organophilic layered double hydroxides: Fabrication, morphology and enhanced multifunctional properties. *Scientific report*, 8(1), 1-10, 2018.
- [35] XIE, J.; ZHANG, K.; ZHAO, Q.; WANG, Q.; XU, J.; Large-scale fabrication of linear low density polyethylene/layered double hydroxides composite films with enhanced heat retention, thermal, mechanical, optical and water vapor barrier properties. *Journal of solid state chemistry*, 243, 62–69, 2016.
- [36] NASEEM, S.; LONKAR, S. P.; LEUTERITZ, A.; LABUSCHAGNÉ, F. W. J.; Different transition metal combinations of LDH systems and their organic modifications as UV protecting materials for polypropylene (PP). *RSC Advances*, 8(52), 29789-29796, 2018.
- [37] XIE, J. ZHANG, K.; WANG, Z.; ZHAO, Q.; YANG Y.; ZHANG, Y.; AI, S. XU, J.; Biodegradable poly(vinyl alcohol)-based nanocomposite film reinforced with organophilic layered double hydroxides with potential packaging application. *Iranian polymer journal*, 26(11), 811–819, 2017.
- [38] LI, G.-F.; LUO, W.-H.; XIAO, M.; WANG, S.-J.; MENG, Y.-Z.; Biodegradable poly(propylene carbonate)/layered double hydroxide composite films with enhanced gas barrier and mechanical properties. *Chinese journal of polymer science*, 34(1), 13–22, 2016.

- [39] GORRASI, G.; BUGATTI, V.; Mechanical dispersion of layered double hydroxides hosting active molecules in polyethylene: Analysis of structure and physical properties. *Applied clay science*, 132-133, 2-6, 2016.
- [40] HUANG, Q.; ZHAO, J.; LIU, M.; CHEN, J.; ZHU, X.; WU, T.; TIAN, J.; WEN, Y.; ZHANG, X.; WEI, Y.; Preparation of polyethylene polyamine@tannic acid encapsulated MgAl-layered double hydroxide for the efficient removal of copper (II) ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 82, 92-101, 2018.
- [41] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering R Reports*, 28(1-2), 2000.
- [42] ADACHI-PAGANO, M.; FORANO, C.; BESSE, J.P.; Delamination of layered double hydroxide by use of surfactants. *Chemical communications*, 1, 91-92, 2000.
- [43] BUDHYSUTANTO, W. N.; CAINS, P. W.; VAN ROSMALEN, G. M.; KRAMER, H. J. M.; Stability of polytypes 3R<sub>2</sub> Mg-Al layered double hydroxides towards various anions. *Applied Clay Science*, 62-63, 27-31, 2012.
- [44] RAO, G. V. S.; SHAFER, M. W.; *Intercalated Layered Materials*. Dordrecht: F.Lévy D. Riedel Publ. Co, 99-199, 1979.
- [45] SOTILES, A. R.; BAIKA, L. M.; GRASSI, M. T.; WYPYCH, F.; Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations  $(A(H_2O)_6)[M^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ ). *Journal of American chemical society*, 141(1), 531-540, 2019.
- [46] WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G.; *Environmental remediation involving layered double hydroxides Clay surfaces: Fundamentals and applications*, Amsterdam: Elsevier, 553, 2004.
- [47] CHOY, J.-H.; KWAK, S.-Y.; PARK, J.-S.; JEONG, Y.-J.; PORTIER, J.; Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. *Journal of American chemical society*, 121, 1399-1400, 1999.
- [48] BRAVO-SUÁREZ, J.J., PÁEZ-MOZO, E.A., OYAMA, S.T., Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Química Nova*, 27(4), 601-614, 2004.



- [49] FORANO, C., HIBINO, T., LEROUX, F. TAVIOT-GUÉHO, C.; Handbook of Clay Science. Cap 13.1-Layered Double Hydroxide, 2006.
- [50] RIVES, V.; Layered double hydroxides: present and future. Nova Science Publishers, cap1, 2001.
- [51] BRATERMAN, P.S.; XU, Z.P.; YARBERRY, F.; Hanbook of layered Materials Ed by Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K.; CRC Press, Cap 8, 373, 2004.
- [52] WANG, X.; SPORER, Y.; LEUTERITZ, A.; KUEHNERT, I.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G.; WANG, D. Y.; Comparative study of the synergistic effect of binary and ternary LDH with intumescent flame retardant on the properties of polypropylene composites. The royal society of chemistry, 5(96), 78979–78985, 2015.
- [53] NASEEM, S.; GEVERS, B.; BOLDT, R.; LABUSCHAGNÉ, F. J. W. J.; LEUTERITZ, A.; Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. RSC Advances, 9(6), 3030-3040, 2019.
- [54] WANG, G.; RAO, D.; LI, K.; LIN, Y.; UV Blocking by Mg–Zn–Al layered double hydroxides for the protection of asphalt road surfaces. Industrial & engineering chemistry research, 53(11), 4165-4172, 2014.
- [5] ESHAQ, G.; ELMETWALLY, A. E.; (Mg–Zn)–Al layered double hydroxide as a regenerable catalyst for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. Journal of molecular liquids, 214(1-6), 1-6, 2016.
- [56] KHAN, A. I.; O'HARE, D.; Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. Journal of materials chemistry, 12(11), 3191-3198, 2002.
- [57] DE ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.; Expanded clays and other microporous solids Ed. By Ocelli, M.L.; Robson, H.E., VanSostrand Reinhold, cap. 2, 1992.
- [58] MIYATA, S.; Anion-Exchange Properties of hydrotalcite-Like compounds. Clays and clay minerals 31, 305-311, 1983.
- [59] ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties, and potential applications. Solid state ionics, 178(15-18), 1143-1162. 2007.

- [60] KASAI, A.; FUJIHARA, S.; Layered single-metal hydroxide/ethylene glycol as a new class of hybrid material. *Inorganic chemistry*, 45, 415-418, 2006.
- [61] MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G.; Anion-Exchange reactions of hydroxy double salts. *Inorganic chemistry*, 32(7), 1209-1215, 1993.
- [62] LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D.; Etude structurala hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. *Acta crystallographica*, 29(8), 1696-1703, 1973.
- [63] AGUIRRE, J. M.; GUTIÉRREZ, A.; GIRALDO, O.; Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts. *Journal of the Brazilian chemical society*, 22(3), 546-551, 2011.
- [64] CHOUILLET, C.; KRAFFT, J. M.; LOUIS, C.; LAURON-PERNOT H.; Characterization of zinc hydroxynitrates by diffuse reflectance infrared spectroscopy-structural modifications during thermal treatment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 60, 505-511, 2004.
- [65] MÖHMEL, S.; KURZAWSKI, I.; UECKER, D.; MÜLLER, D.; GESSNER, W.; The influence of a hydrothermal treatment using microwave heating on the crystallinity of layered double hydroxides. *Crystal research and crystal technology*, 37(4), 359- 369, 2002.
- [66] COLOMBO, K.; MARUYAMA, S. A.; YAMAMOTO, C. I.; WYPYCH, F.; Intercalation of Molybdate ions into Ni/Zn layered double hydroxide salts: synthesis, characterization, and preliminary catalytic activity in methyl transesterification of soybean oil. *Journal of the Brazilian chemical society*, 28(7), 1315-1322, 2017.
- [67] MARK, J.E.; *Physical properties of Polymers Handbook*, ed. American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1996.
- [68] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C.; Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 13(1), 1-13, 2003.
- [69] DOAK, K. W.; "Ethylene Polymers". Em: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & Sons, New York, Volume 6, 1986.
- [70] KAMWERU, P. K.; GICHUKI, F. N.; KINYANJUI, T.; WANJIKU Z. M. ; GICHUKI, R. N.; MIGUNDE P. O.; UV absorption and dynamic mechanical

- analysis of polyethylene films. *International journal of physical sciences*, 9(24), 545-555, 2014.
- [71] COSTA, F.R., ABDEL-GOAD, M. WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G.; Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. *Polymer*, 46, 4447–4453, 2005.
- [72] GAINAR, A.; STEVENS, J. S.; SULJOTI, E.; GOLNAK, R.; SCHROEDER, S. L. M.; The structure of p-aminobenzoic acid in water: studies combining UV-Vis, NEXAFS and RIXS spectroscopies. *Journal of physics conference*, 712(1), 1-6, 2016.
- [73] CHAMBERS, C.; DUBAKIENE, R.; GRIMALT, R.; JAZWIEC-KANYION, B.; KAPOULAS, V.; KRUTMANN, J.; LIDÉN, C.; MARTY, J-P.; RASTOGI, S. C.; REVUZ, J.; ROGIERS, V.; SANNER, T.; WHITE, I. R.; Opinion on 4-Aminobenzoic acid (PABA). Directorate C-Public Health and Risk Assessment 8<sup>TH</sup> plenary meeting European commission: alth & consumer protection directorate-general, 1-56 2006
- [74] KORTUM, G.; WOGEL, W.; ANDRUSSOW, K.; Dissociation constants of organic acids in aqueous solution. *International union of pure and applied chemistry*. London, Butterworth, 1961.
- [75] KAMINESTER, L. H.; Allergic reaction to sunscreen products. *Archives of dermatology*, 117, 66-66, 1981.
- [76] RAJAMATHI, M.; KAMATH, V. P.; Urea hydrolysis of cobalt (II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates. *International journal of inorganic materials*, 3(7), 901-906, 2001.
- [77] LI, D.; QIAN, L.; FENG, Y.; FENG, J.; TANG, P.; YANG, L.; Co-intercalation of Acid Red 337 and a UV Absorbent into Layered Double Hydroxides: Enhancement of Photostability. *Applied materials interfaces*, 6(23), 20603-20611, 2014.
- [78] HO, H-W.; CHENG, W.-Y.; LO, Y-C.; WEI, T.-C.; LU, S-Y.; Layered double hydroxides as an effective additive in polymer gelled electrolyte based. Dye-sensitized solar cells, 6(20), 17518-17525, 2014.
- [79] ROTO, R.; IQMAL, T.; MUSTOFA, M.; Zn-Al Layered double hydroxide as host material for sunscreen compound of p-aminobenzoic acid. *Indonesian journal of chemistry*, 7(1):1-4, 2007.

- [80] CHRISTY, A. G.; GÉNIN, J.-M. R.; KAMEDA, T.; MILLS, S. J.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical magazine*, 76(5), 1289–1336, 2012.
- [81] KRIVOVICHEV, S. V.; YAKOVENCHUK, V. N.; ZOLOTAREV, A. A.; IVANYUK, G. N.; PAKHOMOVSKY, Y. A. Cation ordering and superstructures in natural layered double hydroxides. *Chimia international journal for chemistry*, 64(10), 730–735, 2010.
- [82] HE, B.; YU, J.; GU, Y.; ZHUANG, R.; SUN, Y.; Rheological properties of lignosulfonate intercalated layered double hydroxides modified bitumen before and after ultraviolet aging. *Construction and building materials*, 180, 342–350, 2018.
- [83] TIDJANI, A.; Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low-density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer degradation and stability*, 68(3), 465–469, 2000.
- [84] GUIMARÃES, M. J. O. C.; COUTINHO, F. M. B.; ROCHA, M. C. G.; BRETAS, R. E. S.; FARAH, M.; Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 13(2), 135–140, 2003.
- [85] HAN, C. D.; KIM, J.; Rheological technique for determining the order–disorder transition of block copolymers. *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 25(8), 1741, 1987.
- [86] QUISPE, R. D.; NASEEM, S.; LEUTERITZ, A.; KUEHNERT, I.; Synthesis and characterization of MgAl-DBS LDH/PLA composite by sonication-assisted masterbatch (SAM) melt mixing method. *RCS Advances*, 9, 658–667, 2019.
- [87] COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G.; LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer degradation and stability*, 92, 1813–1823, 2007.
- [88] MANZI-NSHUTI, C.; HOSSENLOPP, J. M.; WILKIE, C. A.; Comparative study on the flammability of polyethylene modified with commercial fire retardants and a zinc aluminum oleate layered double hydroxide. *Polymer degradation and stability*, 94(5), 782–788, 2009.

- [89] RIVES, V.; KANNAN, S.; Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . *Journal of materials chemistry*, 10(2), 489-495, 2000.
- [90] POUL, L.; JOUINI, N.; FIÉVET, F.; Layered hydroxide metal acetates (metal = zinc, cobalt and nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chemistry of materials*, 12(10), 3123-3132, 2000.
- [91] BABETTO, A. S.; AGNELLI, J. A. M.; BETTINI, S. H. P.; Evaluation of the pro-degradant systems in thermooxidative degradation of HDPE thermooxidative degradation of HDPE. *Polímeros*, 25, 68-76, 2015.
- [92] NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds*. New York. J. Wiley, 1986.
- [93] KLOPROGGE, J. T.; WHARTON, D.; HICKEY, L.; FROST, R. L.; Infrared and Raman study of interlayer anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  in Mg/Al hydrotalcite. *American mineralogist*, 87, 623-629, 2002.
- [94] FROST, R. L.; PALMER, S. J.; GRAND, L. M.; Synthesis and Raman spectroscopy of indium-based hydrotalcites of formula  $\text{Mg}_6\text{In}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of raman spectroscopy*, 41(12), 1797-1802, 2010.
- [95] RAMESH, T. N.; MADHU, T. L.; Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (metal: Cu, Zn, Cu/Co and Zn/Co). *International journal of inorganic chemistry*, 1-11, 2015.
- [96] MARKOVA, T. S.; YANUSH, O. V.; Correlation of charge transfer and d-d transition spectra of Cobalt(II) solutions in trimethyl phosphate. *Russian journal of applied chemistry*, 81(5), 779-785, 2008.
- [97] YOUSIF, E.; HADDAD, R.; Photodegradation and photo stabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springer plus*, 2(1), 1-32, 2013.
- [98] OJHA, N.; PRADHAN, N.; SINGH S.; BARLA, A.; SHRIVASTAVA, A.; KHATUA, P.; RAI, V.; BOSE, S.; Evaluation of HDPE and LDPE degradation by fungus, implemented by statistical optimization. *Scientific reports*, 7, 1-13, 2017.
- [99] ROY, P.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; Surface Oxidation of Low-Density Polyethylene Films to Improve Their Susceptibility Toward Environmental Degradation. *Journal of applied polymer science*, 122(4), 2765-2773, 2011

- [100] ANTUNES, M. C.; AGNELLI, A.M.; BABETTO, A. S.; BONSE, B. C.; BETTINI, J. A. M.; Correlating different techniques in the thermooxidative degradation monitoring of high-density polyethylene containing pro-degradant and antioxidants. *Polymer testing*, 69, 182-187, 2019.
- [101] TAIBI, M.; AMMAR, S.; JOUINI, N., FIÉVET, F.; MOLINIÉ, P; DRILLON, M.; Layered nickel hydroxide salts: Synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing. *Journal of materials chemistry*., 12(11), 3238–3244, 2002.
- [102] ADBUL-AZIZ, I. N. F.; SARIJO, S. H.; FADHLIN, F. S.; YAHAYA, R.; MUSA, M.; Synthesis and characterization of novel 4-aminobenzoate interleaved with zinc layered hydroxide for potential sunscreen application. *Journal of porous materials*, 1-6, 2018.
- [103] WANG, H.; MIAO, J.; FENG, Q.; ISHIKAWA, Y.; ZHAO, L.; Synthesis and exfoliation of layered hydroxide zinc aminobenzoate compounds. *Journal of the ceramic society of Japan*, 117(10), 1115–1119, 2009.
- [104] ZHAO, L.; WANG, H.; WANG, Y.; MIAO, J.; FENG, Q.; Synthesis of layered hydroxide zinc m-aminobenzoate compounds and their exfoliation reactions, *Journal of materials chemistry*, 1837-1845, 2011.
- [105] REINOSO, D. M.; FERNANDEZ, M. B.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M.; Study of zinc hydroxy acetate as catalyst in the esterification reaction of fatty acids. *International Journal of low-carbon technologies*, 7(4), 348-356, 2012.
- [106] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A.; DOWD, A.; CORTIE, M.; Zinc Hydroxyacetate and its transformation to nanocrystalline zinc oxide. *Inorganic chemistry*, 52(1), 95-102, 2013.
- [107] SEYMOR, R.B., CARRAHER, C.E.J.; *Polymer Chemistry*. New York, Marcel Dekker, 1996.
- [108] TIAN, Y.; ZHANG, H.; QIN, J.; YU, J.; CHENG, L.; LV, Q.; Effect of the ethylene-acrylic acid melt index on the structural characteristics and properties of high-density polyethylene/layered double hydroxide nanocomposites prepared via the master-batch method *Journal of composite materials*, 48(2), 245-26, 2014.
- [109] DONATO R. K.; MATEJKA, L.; SCHREKKER, H. S.; PLESTIL, J.; JIGOUNOV, A.; BRUS, J.; SLOUF, M.; The multifunctional role of ionic

- liquids in the formation of epoxy-silica nanocomposites. *Journal of materials chemistry*, 21(36), 13801-13810, 2011.
- [110] MARKARIAN, J.; Processing and recycling advantages drive growth in thermoplastic elastomers. *Plastics, additives and compounding*. 6(6), 22-25, 2004.
- [111] SURESH, K.; KUMAR, M.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R.; Enhanced mechanical and thermal properties of polystyrene nanocomposites prepared using organo-functionalized Ni-Al layered double hydroxide via melt intercalation technique. *Journal of science: Advanced materials and devices*, 2(2), 245-254, 2017.
- [112] CARLI, L. N.; BONIATTI, R.; TEIXEIRA, C. E.; NUNES, R. C. R.; CRESPO, J. S.; Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. *Materials science and engineering*, 29(2), 383- 386, 2009.
- [113] MEYERS, M., CHAWLA, K. *Mechanical Behavior of Materials*. USA, Cambridge University Press 2009.

## ANEXO I



## Folha de Dados

30/11/2008

**Poliétileno de Baixa Densidade PB608**
**Descrição:**

PB608 é uma resina que possui excelente processabilidade sendo indicado para uso em aplicações que requerem baixa viscosidade. Peças injetadas com esta resina apresentam elevada flexibilidade.

**Aplicações:**

Batoques, Masterbatches, Peças injetadas flexíveis, Tampas

**Processos:**

Extrusão, Moldagem por Injeção

**Propriedades de Controle:**

Característica	Método	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	D 1238	g/10 min	30
Densidade	D 1505	g/cm³	0,913

**Propriedades Típicas - Placa<sup>1</sup>:****Propriedades de Referência de Placa**

Característica	Método	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento (a)	D 638	MPa	9
Resistência à Tração na Ruptura (a)	D 638	MPa	10
Módulo de Flexão Secante a 1% (b)	D 790	MPa	200
Dureza Shore D (c)	D 2240	-	42
Resistência ao Impacto Izod (b)	D 256	J/m	NB*
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa (b)	D 648	°C	43
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N (b)	D 1525	°C	82

<sup>1</sup> As propriedades típicas se referenciam valor médio dos resultados da propriedade obtidos em nossos laboratórios. Corpos de prova moldados por compressão pelo método ASTM D-4703. Ensaios realizados em placas de: a) 3 mm; b) 3 mm; c) 6 mm. NB=No test.

**Observações Finais:**

1. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam no Certificado de Qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
2. Para informações regulatórias do produto, consulte o Documento Regulatório ou entre em contato com a área de Serviços Técnicos.
3. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar FISPQ - Ficha de Informações de Segurança do Produto Químico.
4. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.



## ANEXO II

Product Datasheet



## ExxonMobil™ LDPE LD 600BA

### Low Density Polyethylene Resin

#### Product Description

LD 600BA is a high flow LDPE grade, characterized by high stiffness and good toughness. It's easy processable.

#### General

Availability <sup>1</sup>	• Africa & Middle East	• Europe	
Additive	• Antiblock: No	• Slip: No	• Thermal Stabilizer: No
Applications	• Caps • Closures • Compounding • Food Packaging Containers	• Houseware Articles • Injection Molding • Masterbatch Base Resin • Technical Parts	• Toys • Viscosity Modifier
Revision Date	• 01/01/2017		

Resin Properties	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Density	0.924 g/cm <sup>3</sup>	0.924 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D1505
Melt Index (190°C/2.16 kg)	21 g/10 min	21 g/10 min	ASTM D1238
Peak Melting Temperature	230 °F	110 °C	ExxonMobil Method

Thermal	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Vicat Softening Temperature	194 °F	90 °C	ISO 306

Molded Properties	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Tensile Modulus	24000 psi	170 MPa	ISO 527-2/1A/1
Tensile Stress (100% Strain)	1360 psi	9.4 MPa	ISO 527-2/1A/50
Tensile Strain at Break	> 100 %	> 100 %	ISO 527-2/1A/50
Shore Hardness (Shore D)	46	46	ISO 868

#### Legal Statement

##### Legal Statement

Contact your ExxonMobil Chemical Customer Service Representative for potential food contact application compliance (e.g. FDA, EU, HPFB).

This product is not intended for use in medical applications and should not be used in any such applications.

##### Processing Statement

The molded properties have been measured on 4 mm (157.5 mil) thick injection molded specimen, based on ISO 1872-2

##### Notes

Typical properties: these are not to be construed as specifications.

<sup>1</sup> Product may not be available in one or more countries in the identified Availability regions. Please contact your Sales Representative for complete Country Availability.

For additional technical, sales and order assistance: [www.exxonmobilchemical.com/ContactUs](http://www.exxonmobilchemical.com/ContactUs)

©2019 ExxonMobil. ExxonMobil, the ExxonMobil logo, the interlocking "X" device and other product or service names used herein are trademarks of ExxonMobil, unless indicated otherwise. This document may not be distributed, displayed, copied or altered without ExxonMobil's prior written authorization. To the extent ExxonMobil authorizes distributing, displaying and/or copying of this document, the user may do so only if the document is unaltered and complete, including all of its headers, footers, disclaimers and other information. You may not copy this document to or reproduce it in whole or in part on a website. ExxonMobil does not guarantee the typical (or other) values. Any data included herein is based upon analysis of representative samples and not the actual product shipped. The information in this document relates only to the named product or materials when not in combination with any other product or materials. We based the information on data believed to be reliable on the date compiled, but we do not represent, warrant, or otherwise guarantee, expressly or impliedly, the merchantability, fitness for a particular purpose, freedom from patent infringement, suitability, accuracy, reliability, or completeness of this information or the products, materials or processes described. The user is solely responsible for all determinations regarding any use of material or product and any process in its territories of interest. We expressly disclaim liability for any loss, damage or injury directly or indirectly suffered or incurred as a result of or related to anyone using or relying on any of the information in this document. This document is not an endorsement of any non-ExxonMobil product or process, and we expressly disclaim any contrary implication. The terms "we," "our," "ExxonMobil Chemical" and "ExxonMobil" are each used for convenience, and may include any one or more of ExxonMobil Chemical Company, Exxon Mobil Corporation, or any affiliate either directly or indirectly stewarded.

[exxonmobilchemical.com](http://exxonmobilchemical.com)

## ANEXO III

### 1.0 COMPÓSITOS

Os compósitos fazem parte dos chamados materiais multifuncionais, advindos de tecnologias modernas são produzidos materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas ou poliméricas convencionais. Segundo a IUPAC, um compósito é definido como um material multicomponente compreendendo domínios de fase múltiplos (não gasosos), nos quais pelo menos um tipo de domínio de fase é uma fase contínua [31]. Estes materiais oferecem propriedades que não são possíveis de se obter somente com os componentes puros, e que não são uma simples junção das propriedades das fases constituintes individuais.

São caracterizados por apresentarem uma fase continua chamada matriz que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica, e uma fase dispersa denominada como enchimento ou carga. O uso e as qualidades do material melhoram o desempenho obtido, e as fases atuam potencialmente de forma sinérgica entre si. A carga é adicionada ao material com o intuito de modificar a força, propriedades de trabalho e diminuir custos. O reforço é adicionado com o objetivo de modificar as propriedades mecânicas do material como resistência, a qual é maximizada pela presença de grupos funcionais no caso de ser adicionada em uma matriz polimérica, por exemplo [30]. Entre os materiais compósitos utilizados amplamente, pode ser citado o concreto, aglomerados de madeira, resina com fibra de vidro entre outros. A resina/fibra de vidro é um exemplo de um compósito em que o material alia a maleabilidade da resina com a resistência mecânica e rigidez atribuída pelas fibras de vidro [30].

### 2.0 MOLDAGEM: EXTRUSÃO-INJEÇÃO

O processamento do nanocompósito polimérico em estado fundido pode ser realizado via extrusão e moldagem por injeção. O polímero amolecido é misturado com o material lamelar por extrusão com o intuito de permitir a dispersão da nanocarga. O método de moldagem utiliza o polímero finamente peletizado ou granulado, forçando-o a preencher a forma da cavidade do molde a uma temperatura e pressão elevadas. O procedimento utiliza uma rosca mecânica que desloca o material peletizado, o polímero é compactado sucessivamente, fundido e conformado na forma de uma carga continua

de fluido viscoso. A massa fundida é forçada a passar através de um orifício de matriz [107][108].

Na injeção, uma quantidade definida de material amolecida pela exposição ao calor e pressão é empurrada em uma câmara de aquecimento, o plástico é impelido pelo movimento de um pistão no interior de um molde até a solidificação do material. O produto, depois de resfriado, é extraído do molde.

Para melhorar a compatibilidade e, conseqüentemente, a dispersão de cargas polares em uma matriz polimérica, são utilizados agentes de compatibilização. Estes agentes possuem duas partes com funcionalidade diferenciadas, para cada parte pode interagir com diferentes polímeros ou cargas a serem compatibilizadas. Podem ser divididos em duas classes.

(a) Compatibilizantes reativos: Estes tipos de materiais formam ligações covalentes com a carga e/ou matriz. Podem ser citados como exemplos os siloxanos modificados, como glicidoxipropiltrimetoxisilano (GTMS) usados em nanocompósitos de epóxi-sílica, e poliolefinas modificadas com anidrido maleico (MSA), ácido esteárico, glicil metacrilato, silano e isocianato, normalmente usados para formação de compósitos com cargas ou fibras naturais [109][110].

(b) Compatibilizantes não reativos: A diferença dos anteriores, estes materiais não formam ligações covalentes com a matriz polimérica. Alguns exemplos são copolímeros de etilmetacrilato (EMA), etiletacrilato (EEA) e etilbutadieno (EBA), e mesmo surfactantes como sais de sulfonato [110].

### 3.0 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As propriedades mecânicas de um polímero determinam sua capacidade para transmitir ou resistir os esforços que lhe são aplicados, informação importante que devem ser consideradas durante o processo de fabricação e utilização do polímero ou compósito para determinar seu desempenho devido à influência de seus materiais constituintes. Diferentes tipos de ensaios são utilizados para determinar estas propriedades mecânicas, sendo os mais comuns os ensaios que são registrados por meio de curvas de tensão *versus* deformação. O teste consiste em um aumento da força medido mediante uma taxa de deformação constante da amostra. Durante o ensaio é registrada a carga aplicada (F) e o aumento do comprimento do espécime (l). Neste tipo de ensaios são obtidas informações como o módulo de Young ou elasticidade, tensão e

deformação no escoamento, tensão máxima, deformação na ruptura (alongamento) e tenacidade, os quais permitem quantificar a resistência mecânica do polímero [111].

O módulo de Young ou módulo elástico está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, quando maior o módulo mais rígido o material, também indica a capacidade do material de voltar na sua forma original quando o esforço cessa. Este parâmetro depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalina, e pode ser calculado com a lei de Hooke (módulo elástico) na porção linear das curvas de tensão versus deformação:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{Equação 7})$$

Em que “ $\sigma$ ” é a tensão máxima da curva,  $\varepsilon$  refere-se a deformação máxima, e E ao módulo de elasticidade ou módulo de Young.

A deformação ou ductilidade do material estão relacionados com a capacidade do material de se deformar pela aplicação de um esforço e manter essa forma quando o esforço cessa. Materiais com deformações plásticas pequenas ou sem nenhum escoamento quando da fratura são chamados de frágeis, em quanto os dúcteis experimentam grandes deformações antes de apresentarem ruptura [4][112]. A deformação ( $\varepsilon$ ) é calculado a partir da divisão entre extensão do polímero no instante a ser medido ( $\Delta l$ ) pelo próprio comprimento inicial de referência ( $l_0$ ), em que  $l_f$  é o comprimento da amostra deformada e  $l_0$  o comprimento inicial da região útil [111].

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (\text{Equação 8})$$

A tensão de ruptura do material, a qual é determinada no final da curva, está relacionada com a resistência do material a determinados tipos de esforços. Esta é devida às forças de atração internas que existem entre as moléculas no material. Uma dureza maior é encontrada em materiais com maior número de ligações covalentes que unem um grande número de átomos. Este parâmetro é calculado dividindo a força aplicada pela área do espécime.

$$\sigma_n = \frac{\text{Força ou carga (F)}}{\text{Area da seção transversal (S)}} \quad (\text{Equação 9})$$

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração é fornecido um gráfico que relaciona a tensão aplicada e as deformações ocorridas. Na FIGURA 86 apresenta-se uma curva tensão *versus* deformação típica para um material polimérico termoplástico parcialmente cristalino (polietileno).